

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le Grade de DOCTEUR ès-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques PÂRIS

Ingénieur ESCIL

Licencié ès-Sciences Physiques

Attaché de Recherches C.N.R.S.

PREMIÈRE THÈSE

**Nouvelles méthodes
d'obtention d'oxydes simples, mixtes
et de leurs solutions solides**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

**Soutenues le 12 Juin 1963
devant la Commission d'Examen**

MM. R. A. PÂRIS

Président

J. COLONGE

A. SARAZIN

J.-C. MERLIN

A. CHRÉTIEN

} Examineurs

N° d'ordre : 315

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le Grade de DOCTEUR ès-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques PÂRIS

Ingénieur E S C I L

Licencié ès-Sciences Physiques

Attaché de Recherches C.N.R.S.

PREMIÈRE THÈSE

**Nouvelles méthodes
d'obtention d'oxydes simples, mixtes
et de leurs solutions solides**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

**Soutenues le 12 Juin 1963
devant la Commission d'Examen**

MM. R. A. PÂRIS

Président

J. COLONGE

A. SARAZIN

J.-C. MERLIN

A. CHRÉTIEN

} Examineurs

THESES



UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA,
JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseur

M. MESNARD

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DEJARDIN	Physique Générale
COURTY	Chimie-Physique
PRETTRE	Chimie industrielle
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PÂRIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
FLANDRIN	Géologie appliquée
JANIN	Physique expérimentale
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
VIRET	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
BOUTILLIER	Minéralogie

MM. LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
MERLIN	Chimie analytique
FRAISSE	Mathématiques

Professeurs sans Chaire

MM. GAUME	Physique
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DEPRAZ	Physique nucléaire
FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
DAVID Louis	Géologie générale
GAUTHIER Jean	Chimie
LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
UZAN	Physique S. P. C. N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
CHANEL	Psychophysiologie
ASCH	Physique
GINET	Zoologie
MICHEL	Minéralogie
MAURY	Mathématiques
DUCET	Biologie végétale

Maîtres de Conférences

Mlle MAITROT	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
MM. DEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
MARTEL	Mécanique
CHERY	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
PERNET	Mathématiques
Mlle GAUTHERON	Chimie biologique
MM. BERGEON	Physique C. S. U.
MATHIEU	Mécanique des fluides
LUBET	Physiologie
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD	Mathématiques
LEM OIGNE	Botanique

Maître de Conférences-adjoint :

Secrétaire Principal Honoraire :

M. PIERRON

Chimie

M. ROUX

Conseiller administratif : M. BURNET

A MES MAITRES.

A MES PARENTS

A MA FEMME.

A MON FILS

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554212_0009

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de l'Université de LYON sous la direction du Professeur René A. PÂRIS.

Qu'il nous soit permis de lui dédier avec notre filiale gratitude, notre première contribution à la Recherche pour laquelle son enthousiasme n'a jamais cessé de constituer pour nous un exemple.

Monsieur le Professeur J. C. MERLIN, nous a fait profiter de sa haute compétence en Chimie Analytique, et s'est associé à la critique de nos résultats. Qu'il en soit chaleureusement remercié.

Notre respectueuse reconnaissance va également à Monsieur CHRETIEN, Professeur à la Faculté des Sciences de PARIS, notre Parrain de Recherches au C. N. R. S., qui s'est toujours intéressé à notre travail et a bien voulu se joindre à notre jury.

Que Messieurs les Professeurs COLONGE et SARAZIN qui nous ont fait l'honneur d'examiner ce travail ainsi que tous nos anciens Professeurs de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de LYON, qui ont tant contribué à notre formation scientifique, trouvent ici l'expression de notre respectueuse gratitude.

Nos remerciements vont également à Messieurs TERTIAN, GAUGUIN et PAPEE de la Compagnie Pechiney-Saint Gobain qui ont bien voulu effectuer pour nous quelques déterminations et nous faire bénéficier de leurs connaissances approfondies sur les aluminés.

Ce travail a pu être mené à bonne fin grâce à l'appui matériel du Centre National de la Recherche Scientifique. Que son Directeur Général, Monsieur le Professeur JACQUINOT, veuille bien trouver ici l'expression de notre profonde gratitude.

Mademoiselle G. THOMAS, Chargée de Recherches au C. N. R. S., nous a beaucoup aidé dans la partie radiocristallographique de notre travail. Nous l'en remercions bien amicalement.

Nous ne saurions oublier dans nos remerciements, Madame PHILIPPE, dont le concours technique nous a été très précieux dans nos déterminations analytiques.

Puissent enfin tous nos camarades de laboratoire trouver ici l'expression de notre chaleureuse sympathie.

INTRODUCTION

Dans la grande majorité des cas, les divers éléments chimiques et, tout spécialement les éléments métalliques, se rencontrent à l'état naturel sous des formes oxydées plus ou moins complexes. Matières premières, par conséquent, de nombreuses métallurgies, les oxydes métalliques ont été parmi les premières combinaisons chimiques offertes à la curiosité de l'homme et des alchimistes déjà, avaient accumulé à leur sujet une abondance considérable de connaissances pratiques. Lorsqu'à l'aube des temps modernes de la Chimie, LAVOISIER analyse avec une admirable rigueur scientifique les phénomènes d'oxydation et de réduction, faisant ressortir le rôle crucial de l'oxygène et de ses combinaisons, il s'attire naturellement les railleries des beaux esprits de l'époque.

"Aimez-vous l'oxygène, on en a mis partout".

Il avait raison bien sûr et les innombrables travaux accumulés sur les oxydes témoignent de leur importance et d'un intérêt à leur endroit qui n'est pas près de faiblir. Il serait fastidieux d'énumérer en détail leurs domaines variés d'applications ; on peut rappeler cependant qu'ils interviennent en métallurgie (minerais - scories), en céramique (revêtements - réfractaires), en électricité (semi-conducteurs - ferroélectriques - ferromagnétiques - piezoélectriques - diélectriques), en optique (verres spéciaux - phosphores) et comme constituants essentiels ou accessoires de nombreuses masses catalytiques.

Ces structures chimiques où l'oxygène est uni aux éléments métalliques par des liaisons généralement ioniques, peuvent appartenir essentiellement à l'une des trois catégories suivantes :

- les oxydes simples

- les oxydes mixtes

dans lesquels un seul métal, pour les premiers, deux ou plusieurs métaux pour les seconds, sont combinés à l'oxygène selon une stoechiométrie relativement stricte.

- les solutions solides d'oxydes

dans lesquelles un métal d'un oxyde simple ou mixte peut être remplacé par un autre en toute proportion (miscibilité complète) ou seulement entre certaines compositions limites (miscibilité partielle).

Toutes ces catégories se présentent à l'état naturel, ainsi d'ailleurs que de nombreux mélanges qui constituent une part importante de l'écorce terrestre. Mais, comme l'état dans lequel se trouvent ces "pierres" ou ces roches dans la Nature ne convient pas à certaines de leurs applications, les chimistes ont appris à les fabriquer et, ce faisant, en ont encore accru la variété.

Bien qu'apparemment très diversifiés, les modes d'obtention de tels oxydes se ramènent finalement à effectuer l'une des trois opérations suivantes :

- Par réaction gaz-solide, il est possible d'obtenir un oxyde inférieur en réduisant un oxyde supérieur par l'hydrogène. On peut oxyder un métal par l'air ou l'oxygène mais il est alors difficile de s'arrêter à des oxydes intermédiaires.

- La réaction solide-solide présente un large domaine d'application. En faisant réagir les oxydes entre eux ou les métaux sur les oxydes, on peut en effet obtenir des oxydes simples, des oxydes mixtes et des solutions solides d'oxydes.

Qu'il s'agisse des interactions entre solides ou entre gaz et solides, il est toujours difficile de réaliser des réactions rapides et complètes ; celles-ci demeurent en effet sous la dépendance des phénomènes de diffusion d'une phase dans l'autre. Des précautions spéciales doivent être prises pour assurer un bon contact entre phases : broyage poussé, pastillage des produits. Il n'en reste pas moins qu'il faut maintenir dans la plupart des cas des températures élevées, généralement supérieures à 1000°C, pendant des durées prolongées pour obtenir des réactions complètes.

- La pyrolyse de composés peu solubles fut également préconisée par quel-

ques auteurs. Les hydroxydes ou les oxalates métalliques coprécipités se deshydratent ou se décomposent lorsqu'on élève la température mais on aboutit ainsi généralement à un mélange intime d'oxydes qu'il importe ensuite, par chauffage ultérieur, de faire réagir l'un sur l'autre. Un autre inconvénient d'une telle technique résulte du fait que les gels très adsorbants d'hydroxydes sont difficiles à laver complètement et retiennent des impuretés solubles qui se retrouvent dans les oxydes après calcination. Enfin, seuls les métaux bivalents conduisent à des oxalates insolubles justiciables de cette méthode de coprécipitation.

Quelle que soit donc celle de ces techniques classiques que l'on mette en oeuvre pour préparer les divers types d'oxydes, on aboutit, la plupart du temps, à des phases bien cristallisées et ceci répond souvent au but recherché, en particulier lorsqu'on désire étudier les structures cristallines de ces phases.

Dans le dessein d'obtenir au contraire des phases réactives, des oxydes dont nous puissions régler le degré de cristallisation et le grain à volonté, nous avons cherché tout spécialement à préparer les phases simples ou mixtes à basse température et pour ce faire, nous nous sommes aussi adressé à la pyrolyse de complexes organiques ; à la différence cependant de ceux qui nous avaient devancé dans ce domaine, nous avons montré qu'en préparant des complexes mixtes particulièrement bien choisis et en effectuant leur pyrolyse dans l'atmosphère convenable, il était possible d'obtenir directement et à basse température les phases que nous désirions.

Dans un premier chapitre, nous exposerons les techniques fort simples qui nous ont permis de suivre la pyrolyse des sels organiques utilisés ; nous donnerons ensuite quelques détails sur les méthodes analytiques que nous avons appliquées pour connaître avec une précision suffisante la composition de nos produits.

Nous montrerons ensuite, en nous limitant à quelques exemples, comment peuvent être obtenus, suivant nos techniques, les oxydes simples (chapitre II), les oxydes mixtes (chapitre III) et les solutions solides d'oxydes (chapitre IV). Au cours de ces chapitres, seront également signalées quelques caractéristiques essentielles, en particulier l'état de cristallisation de nos phases et les traitements thermiques qu'elles peuvent subir.

Si nous n'avons pas eu le loisir, dans le présent travail, d'examiner d'autres oxydes que ceux du vanadium, du chrome et de l'aluminium, il est bien évident que le procédé préconisé par nous peut être

très largement généralisé. Nous n'avons donc pas hésité, dans nos conclusions, à présenter cette généralisation parce que nous la croyons génératrice de résultats fructueux mais nous avons bien entendu, pris soin également d'en bien préciser les limites.

CHAPITRE I



TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET ANALYTIQUES

Au cours des prochains chapîtres, nous décrirons les modes de préparation des divers complexes organiques dont la pyrolyse permet d'obtenir les oxydes simples, les oxydes mixtes et les solutions solides d'oxydes faisant l'objet du présent travail. Nous rassemblerons, par contre, dans le présent chapitre, pour ne plus avoir à y revenir par la suite, les techniques opératoires générales qui nous ont permis de connaître les processus de pyrolyse et d'identifier les résidus.

Le processus de pyrolyse fut suivi essentiellement par analyse thermogravimétrique. Quant aux résidus obtenus, soit dans les thermobalances, soit dans des fours de pyrolyse susceptibles de fournir des quantités plus importantes de produits et d'opérer dans les diverses atmosphères, ils furent essentiellement examinés par analyse chimique pour en connaître la composition et par analyse radiocristallographique pour y déceler les phases présentes et apprécier l'état de cristallisation.

L'analyse chimique des complexes organiques de départ comportait également quelques séparations délicates dont il sera fait état à la fin de ce chapitre.

1 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1-1 THERMOGRAVIMETRIE

1-1-1 - Thermogravimétrie en atmosphère ordinaire

Nous avons utilisé la thermobalance A. D. A. M. E. L. -CHEVENARD à enregistrement photographique. Cet appareil est suffisamment connu pour que nous nous dispensions de le décrire ; précisons simplement nos conditions expérimentales.

Toutes nos courbes de décomposition furent enregistrées avec un programme de montée de température de 90°/h ou 150°/h, les températures étant repérées au moyen d'un thermomètre jusqu'à 360°C et d'un thermocouple platine platine rhodié de 400° à 1000°C.

Les pertes de poids importantes (50-90 %) que subissaient nos complexes lors de leur pyrolyse conduisaient à des quantités de résidu souvent insuffisantes pour effectuer une analyse chimique précise.

1-1-2 - Thermogravimétrie sous vide

L'enregistrement des courbes de pyrolyse sous vide a été effectué sur une thermobalance UGINE-EYRAUD (ancien modèle) dans les conditions expérimentales suivantes.

Le programmes de montée de température était de 90°/h. L'enceinte de l'appareil vidée par une pompe à palettes à double étages nous permettait d'atteindre un vide équivalent à 10^{-3} mm de mercure. Nous avons aussi noté, au cours de nos expériences, une certaine porosité du tube de quartz contenant l'échantillon ; à des températures comprises entre 500 et 1000°C, ce phénomène aboutissant, en fin de compte, à une faible rentrée d'air dans le tube laboratoire modifiait la nature du résidu lorsque celui-ci était très oxy-

dable, en particulier dans le cas des oxydes inférieurs de Vanadium. Ce défaut inhérent au quartz nous a contraint à examiner avec une certaine réserve les oxydes préparés à la thermobalance ou dans un tube de quartz chauffé extérieurement.

Ici encore, l'analyse chimique ne pouvait être effectuée avec précision sur les quantités insuffisantes de résidu de pyrolyse.

L'analyse thermogravimétrique nous a permis surtout de déterminer les étapes de la décomposition du sel organique étudié à l'air et sous vide. Seule, l'analyse radiocristallographique était réalisable sur les résidus obtenus en faible quantité. Par ailleurs, nous n'avons pas pu enregistrer de courbe de thermolyse en atmosphère inerte ou réductrice : en effet, la réalisation de telles atmosphères rigoureusement exemptes d'oxygène, auquel les oxydes étudiés étaient particulièrement sensibles, nécessitait un courant gazeux important ; l'équilibre de la balance (A. D. A. M. E. I. ou UGINE-EY-RAUD) s'en trouvait perturbé et un enregistrement convenable du poids de l'échantillon devenait impossible.

1-2 - DECOMPOSITION AU FOUR

La thermogravimétrie ne permettant pas de travailler facilement en atmosphère rigoureusement contrôlée, et ne fournissant que de trop faibles quantités de résidu, nous avons dû réaliser des thermolyses dans des fours permettant de travailler sous vide ou dans une atmosphère quelconque.

1-2-1 - Décomposition sous vide

L'appareillage représenté sur la figure 1 se compose essentiellement d'un four CULMANN dans lequel est placé le tube laboratoire en quartz, raccordé à une rampe à vide.

La température du four est programmée par un régulateur ; la température de l'échantillon est repérée par thermomètre ou thermocouple platine platine rhodié. Le degré de vide est repéré au moyen d'une jauge de FIRANI de fabrication LEYBOLDT.

L'échantillon placé dans une nacelle de platine est mis sous vide, puis il est chauffé suivant le programme de montée de température choisi (en général $90^{\circ}/h$). Le refroidissement, une fois l'opération terminée, est effectué

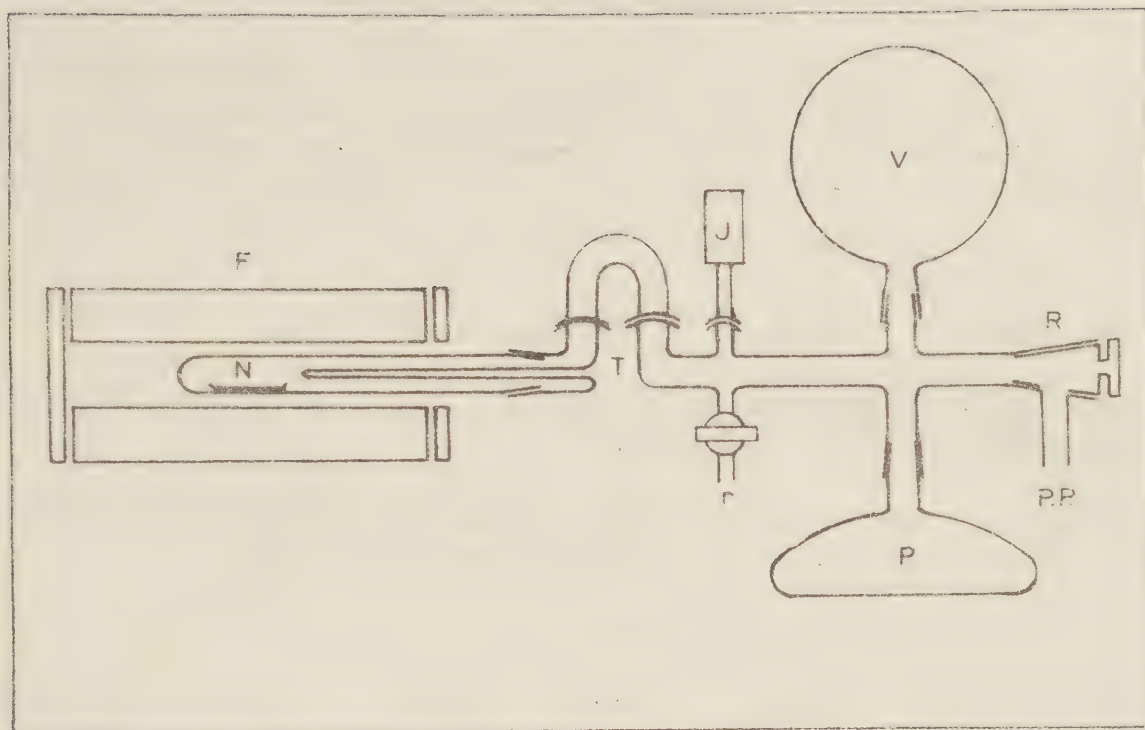


Figure 1

F : Four

N : Nacelle

T : Thermocouple

J : Jauge de PIRANI

P : Piège à humidité

V : Volume additionnel (6l)

R : Robinet d'arrêt

r : Robinet rentrée d'air

P.P. : Pompe à palettes

en maintenant le vide. Comme dans la thermobalance sous vide, la porosité du tube de quartz limitait nos expériences à 500°C. Au de là, nous avons été amené à utiliser un four où l'élément chauffant se trouvait aussi sous vide : le four SEDIMMEC. Un tel four comporte un résistor constitué par un treillis de molybdène placé au centre d'un système d'écrans métalliques, dans une cloche que l'on peut vider grâce à une pompe à palettes et une pompe à diffusion d'huile à grand débit. Un tel dispositif permet de chauffer un échantillon jusqu'à 1500°C sous un vide correspondant à 10^{-5} de mercure.

1-2-2 - Décomposition en atmosphère contrôlée

Les oxydes inférieurs du Vanadium étudiés étant particulièrement sensibles à l'oxydation, nous avons purifié soigneusement les gaz utilisés : argon, hydrogène. L'argon utilisé pour les décompositions en atmosphère inerte était l'argon NERTAL (Air Liquide) à 99,99 % contenant les impuretés suivantes :

H_2C	N_2	C_2	Cl_2
10 mg/m ³	30 ppm	10 ppm	15 ppm

Ce gaz était desoxygéné par passage sur cuivre réduit porté à 500°C, séché ensuite sur anhydride phosphorique.

L'hydrogène employé dans les thermolyses en atmosphère réductrice titrait 93 % (Air Liquide), et contenait les impuretés suivantes :

H_2C	C_2	Cl_2	CC_2	CC	N_2
400 mg/m ³	650 ppm	1-2 ppm	30 ppm	60-70 ppm	1000 ppm

La purification s'est limitée à l'élimination de l'oxygène par combustion sur amiante palladiée à 500°C, suivie d'un séchage sur anhydride phosphorique.

Les expériences de thermolyse en atmosphère contrôlée furent effectuées dans l'appareillage représenté sur la figure 2 comportant les principaux organes suivants :

- Four de pyrolyse proprement dit, constitué par un four CULMANN dans lequel est placé le tube laboratoire T en réfractaire PYTHAGCRAS. Un thermocouple TC permet de repérer la température de l'échantillon disposé dans une nacelle de platine N.

- Les gaz comprimés (argon ou hydrogène) alimentent l'appareil en passant d'abord par les valves de sûreté V_1 - V_2 , puis les compte-bulles C_1 et C_2 et les fours de purification F_1 - F_2 suivis des pièges à humidité F.

- Un robinet à 4 voies R permet de faire passer dans le tube laboratoire, soit de l'hydrogène (position 1), soit de l'argon (position 2).

Le débit gazeux n'a pas été exactement mesuré dans chaque expérience, cependant, nous avons toujours travaillé avec des débits de 20 à 30 l/h.

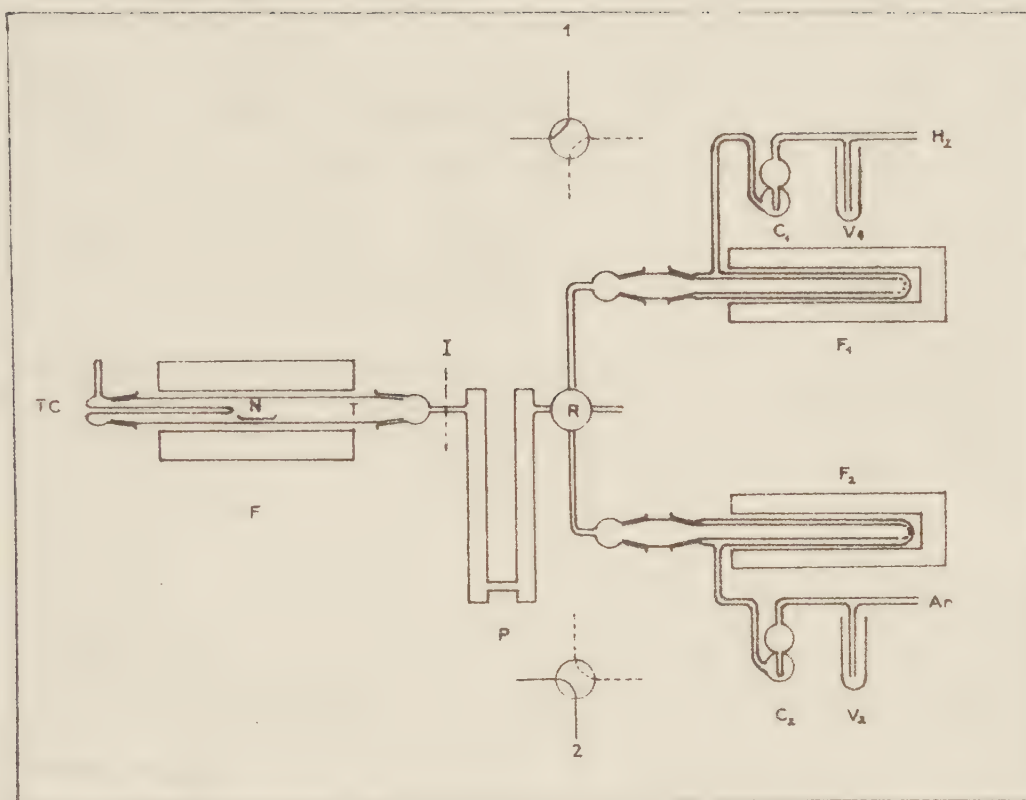


Figure 2

- 1 - N : Nacelle
- 2 - T.C. : Thermocouple
- 3 - F : Four de décomposition
- 4 - T : Tube laboratoire
- 5 - P : Piège à humidité

- 6 - R : Robinet à 4 voies
- 7 - F₁₋₂ : Fours de purification
- 8 - C₁₋₂ : Compte-bulle
- 9 - V₁₋₂ : Valve

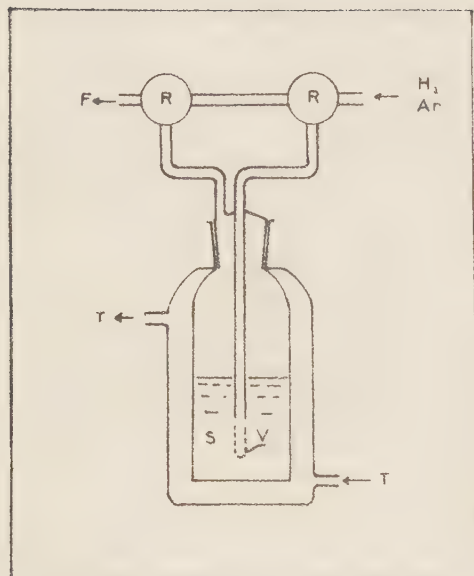


Figure 3

R : Robinet à 3 voies

V : Verre fritté

F : Four

S : Eau ou mélange eau-acide sulfurique

T : Circulation d'eau à température constante

Certaines thermolyses ont été effectuées en atmosphère oxydo-réductrice. Dans ce cas, on intercalait en position I, sur la figure 2, un saturateur de vapeur d'eau schématisé par la figure 3. En utilisant de l'eau pure ou des solutions mixtes eau-acide sulfurique, on pouvait réaliser des mélanges gazeux d'hydrogène et de vapeur d'eau de 0 à 2 % H_2O . Un système de deux robinets à 3 voies permettait de faire passer ou non le circuit de gaz par le saturateur.

1-3 ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

La diffraction par les Rayons X nous a permis d'identifier les phases obtenues et de déterminer leur degré d'organisation cristalline.

Les conditions d'exécution des diagrammes de poudres sont résumées dans le tableau suivant :

Radiation utilisée	Diamètre de la chambre en mm	Temps de pose en min	Domaine angulaire enregistré
Cu $K\alpha$ = 1,5415	76	30	0-45°
Cr $K\alpha$ = 2,2909	114	60	0-45°

Nous avons utilisé, dans tous les cas le montage SEEMANN-EOHLIN par transmission en travaillant sous vide avec la radiation du chrome. Les distances interréticulaires furent calculées à partir des angles de diffraction mesurés sur le cliché au moyen d'une règle HILGER. Les chambres de diffraction avaient été étalonnées au préalable par l'alumine.

Beaucoup d'oxydes obtenus à basse température présentaient un faible degré d'organisation cristalline ; les raies de diffraction étaient donc larges. Sans prétendre mesurer la dimension des cristallites par l'examen du profil des raies de diffraction obtenues, nous avons enregistré, sur un spectrophotomètre SIEMENS Type A, l'allure des différents clichés correspondant à des oxydes plus ou moins bien cristallisés. Afin d'étudier d'un point de vue qualitatif seulement, les différences de cristallinité de ces phases, les clichés ont été effectués dans des conditions aussi reproductibles que possible (poids d'échantillon optimum, temps de pose et de développement, etc...).

2 - TECHNIQUES ANALYTIQUES

Au cours de notre travail, les analyses chimiques ont été effectuées sur deux types de composés :

- Les sels organiques de départ, très solubles, ont d'abord subi un traitement oxydant pour détruire le reste organique (formiate ou oxalate).

- Les résidus de thermolyse étaient constitués exclusivement par des oxydes dont la mise en solution fut souvent laborieuse. La méthode gravimétrique par voie sèche a été largement employée sur les oxydes simples. Pour les solutions solides d'oxydes et les oxydes mixtes, le rapport des différents métaux mis en jeu était déterminé aisément sur le sel organique de départ ; l'analyse radiocristallographique du résidu de pyrolyse permettait l'identification des phases obtenues.

2-1 VANADIUM

Deux méthodes de dosage ont été utilisées.

2-1-1 - Méthode gravimétrique

L'analyse du Vanadium par pesée de son hémipentoxyde V_2C_5 est connue depuis fort longtemps ; nous avons pu appliquer cette technique aux cas des sels organiques et des oxydes simples.

La thermolyse d'un sel organique (formiate, oxalate ...) effectuée en atmosphère oxydante, conduit, comme nous le verrons par la suite, à une température inférieure à $500^\circ C$ à un résidu d'hémipentoxyde V_2C_5 bien défini. De même, tout oxyde simple, où le Vanadium se trouve à une valence inférieure, par calcination à l'air, se transforme en hémipentoxyde à une tem-

température inférieure à 600°C, suivant la réaction :



Dans ce cas, le poids de résidu d'hémipentoxyde a conduit à un dosage rapide de la teneur en Vanadium de l'oxyde examiné ; par ailleurs, le gain de poids subi par la prise, au cours de ce traitement oxydant, a permis d'une part de déterminer de façon précise le degré d'oxydation du Vanadium dans l'oxyde étudié, d'autre part, de recouper nos résultats.

Au cours de cette oxydation, il faut veiller à ne pas détruire l'hémipentoxyde de Vanadium formé. On évitera donc de calciner à une température supérieure à 600°C, ce qui aurait pour effet de fondre l'hémipentoxyde et d'entraîner ainsi une perte d'oxygène par rochage ; on s'en aperçoit au fait que l'on obtient alors un oxyde noir constitué par un mélange d'hémipentoxyde et de dioxyde. Par ailleurs, on prendra soin de bien opérer en atmosphère oxydante et de calciner dans un creuset évasé permettant une répartition de la prise en couche mince. En respectant ces conditions, le résidu obtenu possède une couleur jaune orangé caractéristique de l'hémipentoxyde et conduit à des résultats très reproductibles.

Il est bien évident que cette méthode de dosage n'est applicable que dans le cas des sels organiques et des oxydes simples où le Vanadium constitue le seul métal.

2-1-2 - Méthode volumétrique

L'existence des nombreuses valences du Vanadium permet d'envisager le dosage de cet élément par volumétrie. En général, on fait intervenir les réactions d'oxydo-réduction entre les composés tetra et pentavalents aisément manipulables à l'air (1a).

L'oxydation du Vanadium IV en Vanadium V par le permanganate ou les sels cériques, étant une réaction lente, à température ordinaire, le dosage doit être effectué à 60°C. En outre, la solution de vanadyle ainsi dosée ne doit contenir aucun réducteur susceptible d'être oxydé par le permanganate ou les sels cériques; cette méthode était donc inapplicable directement aux sels organiques de vanadyle examinés, l'anion organique (oxalate, formiate etc. . .) étant précisément un réducteur. De plus, la mise en solution des oxydes simples ou mixtes effectuée presque toujours en milieu oxydant

conduit à une solution où le Vanadium se trouve à l'état pentavalent.

Pour toutes ces raisons, nous avons préféré la méthode qui consiste à oxyder le Vanadium à la valence V par un excès de permanganate, à détruire l'excès d'oxydant par de l'azoture de sodium et à réduire le Vanadium pentavalent par le sel ferreux, en repérant la fin de la réaction au moyen d'indicateur coloré (diphénylamine sulfonée) ou par potentiométrie. Les avantages d'une telle méthode de dosage appliquée à nos produits étaient évidents; l'oxydation préalable par le permanganate permettait d'éliminer par destruction les restes organiques des sels correspondants et favorisait la mise en solution des oxydes simples et mixtes; enfin, la réduction du Vanadium pentavalent en Vanadium tétravalent n'était pas affectée par la présence des éléments rencontrés au cours de notre étude (alcalins, magnésium, aluminium).

Par ailleurs, nous avons analysé les mélanges de chrome et de Vanadium en utilisant avec succès la méthode proposée par DUCRET (2); la somme de ces deux éléments oxydés à leur valence maximale est déterminée par titrage au moyen du sel de MCHR; sur la même solution, le Vanadium seul, est dosé par réduction au sel ferreux, après avoir été oxydé sélectivement par du permanganate. Dans ce cas encore, apparaît tout l'avantage offert par les solutions où le chrome et le Vanadium se trouvent portés à leur degré d'oxydation supérieur.

Ainsi, les deux méthodes de dosage du Vanadium se complètent heureusement. La gravimétrie de l'hémipentoxyde obtenu par thermolyse des sels organiques ou calcination des oxydes simples en atmosphère oxydante permet un dosage précis du Vanadium dans ces composés dont la mise en solution est souvent difficile. La volumétrie, tout en recoupant les résultats de la première méthode, constitue un moyen d'analyse très général de tous les composés que nous avons rencontrés. Dans les deux cas, les résultats sont obtenus avec une précision voisine de 1 %.

2-2 CHROME

Le dosage du chrome a été effectué sur les différents composés étudiés par gravimétrie et volumétrie.

2-2-1 - Méthode gravimétrique

La gravimétrie du sesquioxyde Cr_2O_3 , composé bien défini, constitue un dosage très classique du chrome; en général, cet oxyde résulte de la

calcination à l'air, à des températures voisines de 1000°C de certaines combinaisons : sels organiques, sels d'ammonium (chromate, bichromate), hydroxyde. Nous avons, quant à nous, dosé le chrome sur nos produits principalement par la méthode volumétrique plus rapide et plus précise.

En effet, la calcination à l'air de la plupart de nos sels organiques de départ conduisent à des oxydes mixtes ; nous étions donc contraints, lorsque cela était possible de séparer le chrome par précipitation de son hydroxyde, opération longue, délicate, souvent imprécise. Finalement, le seul de nos composés organiques de chrome justiciable de l'analyse gravimétrique était le trioxalatochromate (III) d'ammonium $(\text{NH}_4)_3 \text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ qui, comme nous le verrons plus loin, conduit par thermolyse à l'air, au sesquioxyde dès 500°C.

Nous noterons, malgré tout, que la gravimétrie des sesquioxydes de chrome et d'aluminium résultant de la thermolyse à l'air des complexes oxaliques mixtes de ces deux métaux, permet la détermination de l'aluminium par différence comme nous le verrons plus loin.

2-2-2 - Méthode volumétrique

La méthode volumétrique (1b), basée sur la réduction du chrome (VI) en chrome (III), consiste à oxyder tout le chrome à l'état VI par le persulfate d'ammonium, en milieu acide, en présence d'ions Ag^+ , à réduire le bichromate formé par un excès de sel ferreux.

Ce procédé analytique, très connu, présente, dans notre cas, les avantages suivants : l'oxydation préalable élimine l'anion organique par destruction ; le dosage est possible en présence des ions que nous avons étudiés (alcalins, magnésium, aluminium) ; la mise en solution des oxydes intermédiaires CrC_x ($1,5 < x < 3$) est facilitée par la présence d'oxydant.

L'analyse des composés contenant, à la fois du chrome et du vanadium, peut s'effectuer suivant la méthode proposée par DUCRET (2) comme nous l'avons vu plus haut.

2-3 ALUMINIUM

La détermination de l'aluminium, plus délicate, a été souvent effectuée par différence ; plus rarement, directement. Ici, encore les différents

dosages se classent en deux catégories :

2-3-1 Méthode gravimétrique

La gravimétrie du sesquioxyde Al_2O_3 présente ici encore les mêmes inconvénients que dans le cas du chrome.

Seul, le trioxalatoaluminate (III) d'ammonium : $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ peut se prêter à une détermination directe de l'aluminium, en effectuant une calcination à 1000°C et en pesant le résidu d'alumine. Dans le cas des composés contenant du magnésium et du chrome, l'aluminium est déterminé par différence en admettant que le résidu est composé par de la magnésie et des sesquioxydes de chrome et d'aluminium. Nous avons pu vérifier, par analyse radiocristallographique, l'exactitude de cette hypothèse. La teneur en chrome et magnésium des combinaisons étudiées étant connues de manière précise par ailleurs, on en déduit facilement les concentrations de magnésie et de sesquioxyde de chrome dans les résidus.

Cette technique nous a permis de déterminer, avec une précision de 1 %, la composition des sels organiques et oxydes simples ou mixtes contenant de l'aluminium, du magnésium et du chrome.

2-3-2 Méthode volumétrique

Le dosage volumétrique de l'aluminium peut être effectué de manière très précise, par complexométrie au moyen de l'acide éthylènediaminetétra-cétique (E. D. T. A.).

Nous avons suivi le mode opératoire de WANNINEN et RINGBOM (4): une quantité connue d'E. D. T. A. est ajoutée à la solution à analyser et l'excès est titré par une solution de sulfate de zinc, en se servant de la dithizone comme indicateur, le pH de la solution est 4,0-4,5; de l'alcool éthylique (40-50 %) est utilisé pour dissoudre l'indicateur.

Cette méthode n'est applicable évidemment, que sur des solutions ne renfermant pas d'ions susceptibles d'être complexés par l'E. D. T. A. dans ces conditions (chrome, vanadium, magnésium) ou de masquer l'aluminium lors de son dosage (oxalate en particulier).

Ce dosage complexométrique a donc été peu employé uniquement dans le cas où l'aluminium se trouvait combiné aux métaux alcalins : lithium et sodium, qui ne perturbaient pas le dosage.

2-4 MAGNESIUM

2-4-1 Dosage du magnésium seul

Le dosage complexométrique de magnésium au moyen de l'E. D. T. A. constitue une méthode rapide et précise ; certains éléments, comme le chrome, le vanadium et l'aluminium, auxquels le magnésium se trouvait combiné dans nos produits, doivent être séparés ou "masqués".

En suivant le mode opératoire de FLASCHKA (4), on peut titrer très précisément le magnésium à pH 10 en présence de NCIR ERIOCHROMET. Le virage très net de l'indicateur du bleu au rouge permet de travailler très facilement avec des solutions $\frac{N}{100}$.

2-4-2 - Dosage de magnésium en présence d'aluminium, chrome et vanadium

Nous avons vérifié avec FRIBIL (5) que l'aluminium pouvait être "masqué" au moyen de triéthanolamine lors du dosage du magnésium. Décrivons brièvement notre mode opératoire appliqué aux complexes oxaliques de magnésium et d'aluminium. La prise est calcinée pendant 1 h à 500°C ; le résidu marron obtenu est débarrassé de son carbone par oxydation au mélange sulfo-nitrique ; on peut ainsi obtenir une solution de sulfate d'aluminium et de sulfate de magnésium sur laquelle on peut appliquer avec succès le méthode de dosage de FRIBIL avec une précision de 1 %.

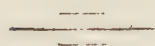
Selon SAMUELSON (6), le vanadium est retenu quantitativement sur une résine échangeuse d'ions et peut être ainsi séparé du magnésium. Cette technique de séparation a pu être ainsi appliquée directement sur les complexes oxaliques à base de magnésium et de vanadium IV : la prise de sel organique est dissoute dans le minimum d'eau légèrement acidulée ; la solution est passée sur une résine DOWEX n° 2 sous forme citrique ; l'éluat est recueilli dans un ballon jaugé ; le dosage de magnésium est effectué sur une quantité aliquote.

Le chrome (III) n'est pas retenu complètement sur une résine anionique, dans les mêmes conditions que le vanadium. Malgré tout, l'éluat

se présente sous forme d'une solution rose sale contenant la totalité du magnésium et un peu de chrome III. Nous avons pu vérifier que le dosage complexométrique du magnésium était possible en "masquant" par de la tri-éthanolamine la petite quantité de chrome (III) qui n'avait pas été retenue sur la résine ; le virage de l'indicateur reste net encore dans ces conditions et la précision du dosage atteint 1 %.

D'autres analyses furent, en outre, effectuées sur un certain nombre de composés organiques. Par exemple le dosage d'ammonium, le dosage du carbone et de l'hydrogène par microanalyse, le dosage de l'ion oxalate par manganimétrie. Le principe de telles déterminations est trop classique pour qu'il soit nécessaire de l'indiquer ici.

CHAPITRE II



OXYDES SIMPLES

1 - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

1-1 OXYDES

1-1-1- Oxydes de vanadium et de chrome

La chimie des nombreux oxydes de vanadium et de chrome présente un caractère complexe qui apparaît nettement à l'examen de la littérature volumineuse et souvent discordante à laquelle elle a donné lieu au cours de ces cinquante dernières années. Ayant effectué une revue critique des diverses références, nous ne retiendrons que les différentes phases, établies de façon sûre, dont nous indiquerons quelques unes des principales propriétés et les voies d'obtention les plus générales.

Le système binaire métal-oxygène présente une série de phases oxydes dont les plus riches en oxygène correspondent à la valence mendelevienne : 5 pour le vanadium (groupe V a) et 6 pour le chrome (groupe VI a). Les phases intermédiaires peuvent correspondre à des valences intermédiaires du métal combiné (monoxyde, sesquioxyde, dioxyde et hemipentoxide) ou à la présence simultanée de ce métal sous deux états de valence différents.

Si l'existence du monoxyde MO est bien établie dans le cas du vanadium, on ne peut être aussi affirmatif dans le cas du chrome. Depuis KLEMM (7), de nombreux chercheurs (8) (9) (10) (11) (12) (13) considèrent le monoxyde de vanadium, VO, comme un composé cristallisant dans le système cubique, faces centrées, défini dans un grand domaine d'ho-

mogénéité ($\text{VO}_{0,8}$ - $\text{VO}_{1,20}$). Le monoxyde de chrome, CrO , malgré le travail de LUX et PROESCHEL (14), n'a jamais pu être obtenu à l'état pur.

Le sesquioxyde M_2O_3 est, par contre, bien connu, et depuis longtemps, dans le cas du chrome et du vanadium. Les oxydes V_2O_3 (11) (12) (15) (16) (17) et Cr_2O_3 (18) cristallisent dans le système hexagonal rhomboédrique isotype du corindon ; le domaine d'homogénéité semble très étroit.

Le dioxyde MO_2 constitue un domaine de recherches très controversées surtout dans le cas du chrome. L'oxyde de vanadium VO_2 , cristallise, selon ANDERSSON (12) (19) suivant une structure monoclinique apparentée au rutile ; le domaine d'homogénéité de cette phase serait très étroit (19) (20). Le dioxyde de chrome, CrO_2 , a longtemps été considéré comme le seul oxyde défini existant dans le domaine Cr_2O_3 - CrO_3 (21) (22) (23) (24). C'est seulement en 1961 que KUBOTA (25) a pu obtenir cette phase à l'état pur et confirmer ainsi sa structure tétragonale isotype du rutile (26) et son domaine d'homogénéité étroit.

L'hémipentaoxyde M_2O_5 existe pour le chrome et le vanadium. L'oxyde, V_2O_5 , bien connu, possède une structure orthorhombique (27) (28). L'existence de l'oxyde Cr_2O_5 , longtemps controversée, a été établie récemment de façon certaine (25) mais sa structure n'a pas encore été déterminée.

Enfin, le trioxyde MO_3 , constitue, pour le chrome seul, le terme final de cette série d'oxydes. Cette phase cristallise dans le système orthorhombique (29).

Il nous reste maintenant à examiner les oxydes où le métal intervient sous deux valences différentes dans des phases bien définies.

Le domaine riche en métal constitue, à l'heure actuelle, un domaine très confus ; la solubilité de l'oxygène dans le métal intervient pour une grande part. L'oxyde de vanadium, V_4O , retrouvé par de nombreux auteurs (10) (11), cristallise dans le système tétragonal (3) (9) (30) (31). L'existence de l'oxyde, Cr_3O , signalé par SCHONBERG (10), a été confirmée par MILLNER (32). Malgré les nombreuses recherches effectuées au sujet de l'oxyde Cr_3O_4 , il semble que cette phase ne puisse se maintenir à la température ambiante.

Dans le domaine M_2O_3 - MO_2 , à la différence du chrome, le vanadium présente une série de phases bien définies, mises en évidence par ANDERSSON (12) et confirmées par la suite (13) (33). Le pentoxyde de trivanadium, V_3O_5 , cristalliserait dans le système monoclinique (34). Les oxydes V_nO_{2n-1} avec $n = 4, 5, 6, 7$ et 8 forment, selon ANDERSSON (12) une "série homologue" d'oxydes comparable à celle rencontrée dans les oxydes mixtes de tungstène et de molybdène : $(MoW)_nO_{3n-1}$ basé sur la structure de ReO_3 . La structure cristalline de ces différentes phases n'a pu encore être déterminée ; cependant, l'examen des diagrammes DEBYE et SCHERRER de ces phases permet de penser à une structure voisine de celle de l'oxyde VO_2 avec une symétrie plus faible.

Dans le domaine MO_2 - M_2O_5 , seule, l'existence de l'oxyde de vanadium V_6O_{13} , monoclinique selon AEBI (35), doit être mentionnée. L'oxyde de chrome Cr_3O_8 a été signalé récemment par KUBOTA (25) mais ce composé n'a pu être obtenu à l'état pur.

Un examen assez bref de quelques propriétés de ces phases est nécessaire pour mieux comprendre les différences ou les analogies entre ces oxydes.

La nature de la liaison évolue graduellement du caractère métallique au caractère homopolaire en passant par le caractère ionique, quand on passe du métal à l'oxyde. Le réseau cristallin suit la même évolution. Enfin, les oxydes mendeleviens (CrO_3 - V_2O_5) sont nettement acides ; la basicité augmente avec l'appauvrissement en oxygène.

La stabilité thermique de ces oxydes est extrêmement variable. Dans le cas du vanadium, les oxydes VO , V_2O_3 , VO_2 et V_2O_5 sont stables jusqu'à leur point de fusion ; il faut seulement signaler que l'hémipentaoxyde de vanadium n'est stable à l'état fondu qu'en présence d'une certaine pression d'oxygène. La stabilité des oxydes intermédiaires V_3O_5 , V_nO_{2n-1} et V_6O_{13} dépend de la température : un recuit prolongé au dessous de $700^\circ C$ provoque la dismutation des oxydes de la "série homologue" (V_nO_{2n-1}) en VO_2 et V_3O_5 (33), V_6O_{13} n'est stable qu'au dessous de $700^\circ C$ (35).

Dans le cas du chrome, KUBOTA (25) a montré l'influence de la température et de la pression d'oxygène sur la stabilité des différents oxydes. L'examen du diagramme de phases (figure 4) montre les domaines d'existence des différents oxydes.

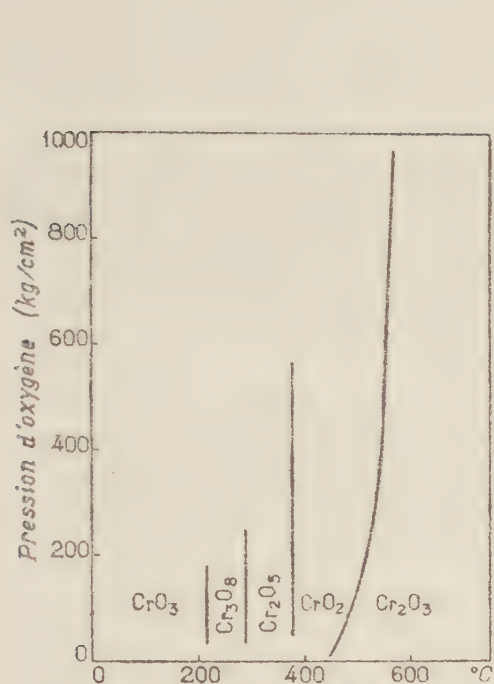


Figure 4

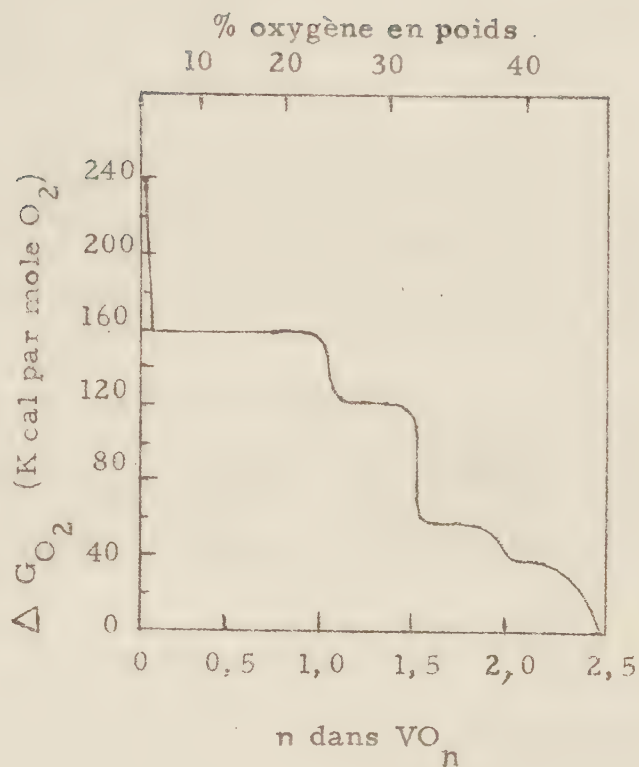
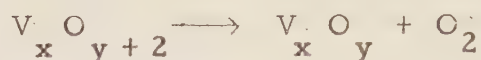


Figure 5

L'examen des grandeurs thermodynamiques fait apparaître le caractère particulier du sesquioxyde M₂O₃ qui constitue un véritable obstacle énergétique lors de la réduction de l'oxyde en métal. Nous rappelons dans le tableau suivant les différentes valeurs de l'énergie libre de formation des oxydes.

Formule oxyde ΔG°_{298}	M ₂ O ₃	M ₂ O ₄	M ₂ O ₅	M ₂ O ₆
Chrome	- 253.200	- 258.400	?	- 240.000
Vanadium	- 271.000	- 318.000	- 344.000	

Dans le cas du vanadium, ALLEN (36) a pu chiffrer l'affinité de l'oxygène pour le vanadium en étudiant la variation d'énergie libre ΔG_{O_2} de la réaction :



Le diagramme énergétique (figure 5) tracé en portant la variation d'énergie libre ΔG_{O_2} en fonction de la composition de l'oxyde $n = \frac{y}{x}$ montre que le passage du sesquioxyde au monoxyde correspond au saut énergétique le plus important, témoignant de la grande affinité de l'oxygène pour le métal à partir de ce degré d'oxydation.

Cette position particulière du sesquioxyde caractérisant la valence 3 du métal se retrouve encore dans la série des potentiels d'oxydo-réduction. Rappelons le caractère extrêmement réducteur des sels de vanadium (II) ou chrome (II) et les difficultés de leur préparation nécessitant une manipulation en l'absence rigoureuse d'oxygène.

Ces nombreux oxydes comment les obtient-on ? Sans avoir la prétention de passer en revue tous les modes de formation signalés dans l'abondante littérature, nous nous efforcerons de dégager les principales voies d'obtention que l'on peut classer en trois grandes catégories :

a - La réduction d'un oxyde supérieur constitue un procédé très général. Dans le cas du chrome et du vanadium, l'étape sesquioxyde se présente, nous l'avons déjà vu, comme une véritable barrière énergétique. Si, pour le vanadium, la réduction de l'hémipentaoxyde, dans des conditions modérées, permet d'aboutir à toute la gamme d'oxydes existant entre V_2O_3 et V_2O_5 , dans le cas du chrome, au contraire, les oxydes Cr_3O_8 , Cr_2O_5 et CrO_2 ne peuvent être obtenus que sous une certaine pression d'oxygène.

La réduction de l'hémipentaoxyde ou du dioxyde de vanadium par l'hydrogène (37) (38) conduit entre 650°C et 800°C au sesquioxyde de vanadium V_2O_3 . Les oxydes intermédiaires constituent des produits de réduction partielle ; mais leur obtention, par cette méthode, semble difficile du fait de la grande vitesse de réduction de l'hydrogène. Selon ALLEN (36), seul, un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau serait susceptible de provoquer une réduction contrôlable.

L'oxyde de carbone (39) (40) conduit à un équilibre.

Le dioxyde de soufre (35) ne permet pas de dépasser le stade VO_2 .

Le sulfure de calcium, à 800°C, réduit partiellement le vanadium de l'hémipentoxyde au stade VO_2 et V_2O_3 .

Enfin, une technique très utilisée par les cristallographes, désignant des oxydes purs et bien cristallisés, consiste à réduire un oxyde supérieur par un oxyde inférieur du même métal (12) (35). Cette réaction entre phases solides, nécessite des chauffages très prolongés à des températures voisines de 1000°C du mélange d'oxydes correspondant à un rapport $\frac{\text{oxygène}}{\text{métal}}$ choisi.

On sait depuis longtemps que l'anhydride chromique CrO_3 se décompose, parfois avec violence, quand il est chauffé au voisinage de son point de fusion (41). De nombreux chercheurs ont étudié le processus de cette pyrolyse effectuée sous vide (42) (43) et à l'air (43) (24) (23). Si tous ces auteurs sont unanimes pour constater que le sesquioxyde de chrome représente le terme ultime de la pyrolyse au voisinage de 600°C, par contre, la nature des phases intermédiaires est beaucoup plus controversée. C'est seulement en 1961 que KUBOTA (25), décomposant le trioxyde de chrome CrO_3 , sous des pressions d'oxygène variant de 100 à 1000 Kg/cm^2 dans un domaine de température de 100 à 600°C, a pu préciser les conditions d'obtention et de stabilité de ces phases intermédiaires. Il put ainsi montrer qu'en raison de la dissociation de ces oxydes à l'air et à des températures relativement basses (325°C pour Cr_3O_8 , 380°C pour Cr_2O_5 et 450°C pour CrO_2), les phases intermédiaires signalées dans les travaux antérieurs étaient certainement constitués par des mélanges.

Quant au passage du sesquioxyde au monoxyde, nous avons déjà insisté sur la difficulté qu'il présente. Le sesquioxyde de chrome, Cr_2O_3 , est réduit par l'hydrogène au delà de 1000°C et conduit au métal sans apparition de phase intermédiaire (44). Le sesquioxyde de vanadium traité par l'hydrogène à 2500°C sous une pression de 5 atmosphères conduirait au métal. Les métaux alcalins (45), le calcium (46), l'hydrure de calcium et le binaire CaAl_2 (47) réduisent aussi le sesquioxyde jusqu'au métal. Seul, le vanadium mélangé en proportions convenables avec le sesquioxyde aboutirait par chauffage au monoxyde et aux phases intermédiaires entre V_2O_3 et V (48).

b - La pyrolyse d'un sel d'ammonium, tel que le métavanadate ou le bichromate constitue aussi un mode de préparation des oxydes des métaux correspondants.

SAVATAVA (49) en mettant en oeuvre la thermogravimétrie, l'analyse radiocristallographique et l'analyse thermique différentielle, a montré que la décomposition du métavanadate d'ammonium conduisait à toute une gamme d'oxydes de vanadium allant du sesquioxyde à l'hémipentoxyde, suivant les conditions expérimentales : en atmosphère oxydante, le produit final obtenu à 400°C est toujours constitué par de l'hémipentoxyde V_2O_5 .

En atmosphère inerte (gaz carbonique, azote, argon), c'est l'oxyde V_6O_{13} qui apparaît à la fin de la décomposition à 500°C.

En atmosphère réductrice (ammoniac, hydrogène), la décomposition se fait en trois stades : l'oxyde V_6O_{13} apparaît d'abord à 500°C puis, il est réduit à 600°C en sesquioxyde V_2O_3 en passant par l'oxyde V_3O_5 .

En atmosphère de dioxyde de soufre, l'oxyde V_6O_{13} apparaît à 500°C, entre 500 et 600°C, la réduction se poursuit pour aboutir au mélange des trois oxydes : V_2O_5 , V_6O_{13} et VO_2 ;

Notons avec cet auteur, l'absence dans les résidus examinés des oxydes de la série homologue V_nO_{2n-1} signalés par ANDERSSON.

La pyrolyse du bichromate d'ammonium à l'air (24) conduit, entre 190 et 300°C, au sesquioxyde Cr_2O_3 . La réaction semble complexe et les produits intermédiaires signalés par GLEMSER (24) sont mal définis.

c - Quelques autres procédés d'obtention, quoique limités dans leur application, retiendront encore notre attention.

La deshydratation d'un hydroxyde métallique peut aussi conduire à un oxyde. Dans le cas du vanadium, les deux hydrates $VO(OH)_2$ et $V_3O_5(OH)_4$, semblent bien définis ; selon GLEMSER (50) et BERNARD (51), l'élimination de l'eau, totale au delà de 300°C, conduirait à l'oxyde : VO_2 , dans le cas de $VO(OH)_2$ et VO_2, O_8 , dans le cas de $V_3O_5(OH)_4$.

Si la littérature mentionne beaucoup d'hydrates de chrome, il semble que le seul dont la formule soit vraiment bien établie correspond à $Cr_2O_3 \cdot H_2O$ que l'on obtient sous pression très élevée. La précipitation d'un sel de chrome, au moyen d'une base, conduit à un gel et non à un composé défini.

La décomposition du chlorure de chromyle CrO_2Cl_2 peut conduire au dioxyde de chrome CrO_2 (21) (24), mais cette phase est impure.

1-1-2 - Oxydes d'aluminium

La position occupée, dans le tableau périodique, par l'aluminium, explique les différences de nature et de propriétés entre ses oxydes et ceux de chrome et de vanadium. La valence mendelevienne des éléments du groupe III-a étant égale à trois, le sesquioxyde M_2O_3 correspondra à l'oxyde supérieur ; les oxydes inférieurs sont peu nombreux et difficiles à obtenir. Nous tenterons de dégager de l'importante littérature relative au système Aluminium-Oxygène, l'existence des phases, quelques unes de leurs propriétés et leurs principales méthodes d'obtention.

L'oxyde monovalent Al_2O constitue la première phase oxygénée ; selon BELETSKII (52), elle se présente sous forme d'un solide bleuté cristallisant dans le système hexagonal compact.

Le monoxyde AlO est décrit (53) (54) comme un composé correspondant à un cristal cubique.

Certains auteurs (55) (56), ont mentionné récemment l'existence d'une alumine noire considérée comme un sesquioxyde d'aluminium dont la teneur en oxygène serait faiblement déficitaire : $\text{Al}_2\text{O}_{3-\varepsilon}$ ($0 < \varepsilon < 0,1$). Il est prématuré d'en faire état avant plus ample confirmation.

Le sesquioxyde Al_2O_3 , bien connu sous le nom de corindon, cristallise dans le système hexagonal rhomboédrique (57). Il faut rattacher au corindon, les aluminés de transition, constituées par du sesquioxyde d'aluminium faiblement hydraté : $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n < 1$). Les applications de ces aluminés ont suscité de très nombreuses recherches, fondamentales et appliquées qui ont été résumées dans d'importantes monographies (58) (59) (60). La deshydratation d'une alumine hydratée fait apparaître une série de phases désignées, par les chercheurs, au moyen des lettres

grecques :

γ δ η χ θ π

La préparation de ces phases, à l'état de pureté, constituant, comme nous le verrons plus loin, un problème délicat, la détermination de leur structure n'a pu être effectuée jusqu'à maintenant, de manière satisfaisante, malgré le travail de STUMPF (58). Par contre, les distances interréticulaires fournies par les diagrammes DEBYE et SCHERRER, effectués sur ces phases, représentent un moyen d'identification très sûr de ces oxydes.

Signalons encore les aluminés amorphes, c'est-à-dire celles dont l'état d'organisation est insuffisant pour pouvoir être décelé par examen radiocristallographique. Il s'agit le plus souvent d'un oxyde d'aluminium trivalent plus ou moins hydraté.

Examinons brièvement quelques unes des propriétés de ces oxydes en insistant tout particulièrement sur leur stabilité thermique et leurs grandeurs thermodynamiques.

La couleur de ces composés dépend étroitement de la valence de l'aluminium : tous les oxydes inférieurs sont colorés, le sesquioxyde, hydraté ou non, est blanc.

La stabilité thermique de ces phases est variable. L'étude encore trop récente, des oxydes inférieurs (hemioxyde, monoxyde) ne permet pas encore de se prononcer de façon définitive sur le comportement vis à vis de la chaleur. Ces phases, préparées à des températures supérieures à 1000°C seraient susceptibles, selon HOCH (53), de transformations par refroidissement.

Selon TEICHNER (55), l'alumine noire non stoechiométrique comblerait son déficit d'oxygène par élimination d'aluminium sous l'effet d'un chauffage à une température supérieure à 600°C sous vide ou par reprise d'oxygène sous l'effet d'un chauffage à l'air. Le corindon est stable à toute température jusqu'à son point de fusion (2040°C).

Les aluminés de transition apparaissent dès 200°C, mais, se transforment toutes en corindon au voisinage de 1000°C.

Les grandeurs thermodynamiques et tout particulièrement la variation d'énergie libre de formation des différents oxydes d'aluminium expliquent la position particulière du sesquioxyde :

Oxydes	Al_2O	AlO	Al_2O_3
ΔG°_{298}	?	- 220.000	- 376.770

Le sesquioxyde Al_2O_3 constitue une véritable barrière énergétique vis à vis de la réduction.

Parmi les nombreuses méthodes d'obtention des dérivés oxygénés de l'aluminium, nous examinerons particulièrement celles permettant d'aboutir à un composé pur et bien défini ; nous écarterons de notre propos, les procédés industriels de préparation d'alumine, qui conduisent, pour la plupart, à une alumine souillée de sodium.

La réduction du corindon, effectuée à des températures comprises entre 1000 et 2000°C, par des réducteurs énergiques (silicium, aluminium), en atmosphère inerte ou sous vide, conduit aux oxydes inférieurs : Al_2O , AlO . Les études trop récentes faites à ce sujet, les températures élevées auxquelles on est obligé de travailler rendent l'examen des phases obtenues très délicat, et ne permettent pas encore de statuer de façon précise sur leur existence.

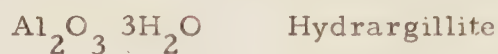
L'alumine noire résulterait d'un chauffage à 500°C sous très bon vide, d'une alumine amorphe (55) ou de l'action de l'hydrogène à 1700°C sur le corindon (56). Selon TORKAR (61), son existence reste encore à confirmer.

Le corindon Al_2O_3 , constitue toujours le terme final de la pyrolyse au voisinage de 1000°C des composés de l'aluminium. La pureté de l'oxyde obtenu dépendra de celle du composé de départ.

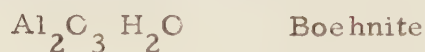
La décomposition thermique de l'alun d'aluminium et d'ammonium doit être conduite à plus de 1000°C pour éliminer complètement le trioxyde de soufre SO_3 .

Des composés volatils tels que le chlorure d'aluminium AlCl_3 et l'éthylate d'aluminium $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, peuvent être transformés en sesquioxyde Al_2O_3 par combustion dans une flamme de chalumeau.

Cette méthode permet d'obtenir des poudres très fines d'oxydes constitués par de petites billes. Dans ces conditions, l'organisation cristalline paraît faible lors de l'examen radiocristallographique. La deshydratation d'un oxyde hydraté conduit aussi, par l'intermédiaire des alumines de transition, au corindon. Le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, récemment étudié par TORKAR (62), fait apparaître l'existence des quatre hydrates suivants :



Bayerite



Diaspore

Cet auteur a montré comment, par électrolyse (63a), par hydrolyse (63b) ménagée de l'éthylate d'aluminium, et par chauffage hydrothermal de l'aluminium (63c), on pouvait préparer ces différents hydrates dans un état de grande pureté. L'étude de la pyrolyse de ces hydrates, tant au point de vue du mécanisme, que de la nature des produits de décomposition, a suscité de nombreux et importants travaux d'où l'on peut dégager les principales caractéristiques suivantes :

- le réseau cristallin, perturbé par le départ d'eau, passe par une série d'étapes intermédiaires correspondant aux alumines de transition.

- le processus dépend essentiellement de la nature des produits de départ, de son état physique, des éléments étrangers, comme certains ions, dont sont souillés certains hydrates, et enfin des conditions expérimentales (programme de chauffe, pression, etc...).

- le départ d'eau conduit souvent à une modification texturale du produit, provoquant l'apparition d'une grande surface spécifique.

- l'élimination des dernières traces d'eau nécessite presque toujours un chauffage à des températures voisines de 1000°C , bien que, dès 500°C , la deshydratation incomplète aboutisse à l'oxyde, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,1 \text{H}_2\text{O}$.

Parvenu au terme de notre examen bibliographique, nous rassemblons, dans le tableau I, les principaux oxydes de chrome, vanadium et aluminium qui ont été mis en évidence de façon certaine. Nous noterons que le vanadium présente, vis à vis du chrome et de l'aluminium, un nombre plus grand d'oxydes intermédiaires.

TABLEAU I

$\frac{C}{M}$	ALUMINIUM	VANADIUM	CHROME	M
		V_4O	Cr_3C	
	Al_2O			
1	AlO	VO		MO
	Al_2O_3	V_2O_3	Cr_2O_3	M_2O_3
		V_3O_5		
		V_nO_{2n-1}		
2		VO_2	CrO_2	MO_2
		V_6O_{13}		
		V_2O_5	Cr_2O_5	M_2O_5
3			CrO_3	MC_3

1-2 COMPLEXES ORGANIQUES

Parmi les nombreux modes d'obtention des oxydes de chrome, de vanadium et d'aluminium signalés précédemment, il ne semble pas, à notre connaissance, que la pyrolyse, effectuée en atmosphère convenable, d'un sel organique des métaux correspondants, ait retenu l'attention des chercheurs. Pourtant, comme nous allons le voir maintenant, l'existence de plusieurs sels organiques simples ou complexes de vanadium, de chrome et d'aluminium est connue depuis longtemps. Nous nous limiterons à l'étude des sels où le métal se trouve aux valences stables à l'air (trois pour l'aluminium et le chrome, quatre pour le vanadium) : formiate, acétate, oxalate.

1-2-1 Formiates

Le formiate de vanadium (IV), malgré des travaux récents, ne semble pas encore bien défini.

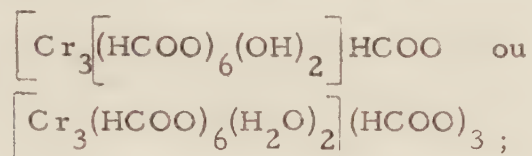
En 1908, GAIN (64), par dissolution de l'hydrate rose $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ dans l'acide formique, obtient des cristaux bleus auxquels il attribue la formule :



DAS (65) prétend, par une méthode identique à celle de GAIN, avoir préparé du formiate de vanadyle mais il ne précise pas sa composition exacte. Enfin, selon CRAYTON (66), l'action de l'acide formique sur la trichlorure de vanadium, VCl_3 , conduirait aussi à un formiate de vanadium (IV) dont la composition correspondrait à la formule :



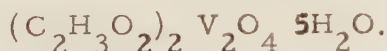
Les formiates des métaux trivalents correspondent rarement aux sels vrais $M(\text{HCOO})_3$ mais plutôt à des sels complexes plus ou moins basiques. Si AKMEDLI (67) signale un formiate de chrome $\text{Cr}(\text{HCOO})_3$ préparé par dissolution de l'hydroxyde de chrome fraîchement précipité dans l'acide formique, HAUSSERMANN (68) et WEINLAND (69) lui attribuent une composition complexe :



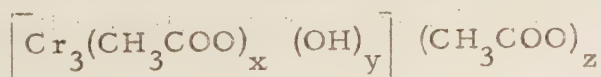
L'existence de l'ion $\left[\text{Cr}_3(\text{HCOO})_6(\text{OH})_2 \right]^-$ a d'ailleurs été confirmée par dialyse par BRINTZINGER (70). En outre, le sel $\text{Na}_3 \text{Cr}(\text{HCOO})_6$ a été mis en évidence par WEINLAND (71). Toujours selon WEINLAND (72), l'évaporation d'une solution d'aluminium dans l'acide formique conduit au formiate basique. $\text{Al}(\text{OH})(\text{HCOO})_2\text{H}_2\text{O}$.

1-2-2 Acétates

L'acétate de vanadium (IV) n'a fait l'objet d'aucunes recherches depuis celles de GAIN (64) qui lui attribuait la formule :



Pour les métaux trivalents, le sel vrai $M(\text{CH}_3\text{COO})_3$ est difficile à obtenir : l'hydrolyse rapide en solution aqueuse, conduit à une série de sels complexes basiques étudiés surtout dans le cas du fer. La préparation du triacétate doit se faire en milieu rigoureusement anhydre ; l'action du mélange acide-anhydride acétiques sur le métal (73) ou le chlorure (74) conduirait au triacétate d'aluminium. La dissolution de l'hydroxyde d'aluminium ou de chrome dans une solution aqueuse d'acide acétique, aboutit à une série de complexes acétiques plus ou moins hydroxylés dont la composition dépend des conditions opératoires : concentrations - pH - température de chauffage. C. DUVAL (75) a reproduit la liste des acétates complexes étudiés surtout par WERNER et WEINLAND, et leur attribue la formule générale suivante :



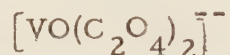
x, y et z étant déterminés pour avoir une neutralité des charges.

1-2-3 Oxalates

L'importance des dérivés métalliques de l'acide oxalique a suscité d'importantes et de nombreuses recherches qui ont fait l'objet d'une récente et très complète mise au point (76).

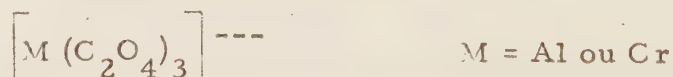
Pour la majorité des éléments du tableau périodique, l'action complexante de l'ion oxalate est prédominante ; on ne peut parler d'oxalates simples que pour les métaux alcalins. L'étude des complexes oxalato-métalliques à l'état solide fait, en général, l'objet de travaux anciens ; les recherches récentes ont trait plutôt à l'examen des propriétés de ces composés en solution aqueuse principalement. Tous les auteurs admettent l'existence de complexes successifs dont la stabilité augmente avec le nombre de coordinats oxalate.

Dans le cas du vanadium (IV), plusieurs chercheurs (77) (78) (79) pensent que le complexe le plus stable formé par l'ion vanadyle VO^{++} et les ions oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ correspond au dioxalatovanadate (IV)



Il n'est donc pas surprenant que dès 1901 KOPPEL et GOLDMANN (80) aient signalé de nombreux sels, dérivés de cet anion complexe et, en particulier, celui d'ammonium, retrouvé en 1927 par SCHRAMM. (81). Il faut encore noter que l'existence d'un autre composé oxalique intermédiaire à l'état solide n'a jamais été signalée.

Pour les deux métaux trivalents : aluminium et chrome, le complexe le plus stable, selon KRISHNAMURTY (76), correspond au trioxalate :



Les anciens travaux de ROSENHEIM et WERNER résumés par DUVAL (82), permettent d'envisager une série d'oxalato-chromates (III) dont l'existence, à l'état solide, devrait encore être confirmée au moyen des techniques modernes d'investigation. Il en est de même des recherches effectuées sur les oxalato-aluminates (III) par ROSENHEIM et WAHL, résumées par TRAMBOUZE (83). Les sels trioxaliques

d'ammonium : $(\text{NH}_4)_3 \left[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \right] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, avec $\text{M} = \text{Al}$ ou Cr , ont déjà été signalés dans ces anciens travaux et correctement analysés. La méthode d'obtention la plus générale consiste à dissoudre dans une solution aqueuse d'oxalate d'ammonium de l'hydroxyde métallique fraîchement précipité. Dans le cas du chrome, on peut aussi jouer sur la réduction possible d'un chromate ou d'un bichromate, par l'acide oxalique ; cette méthode a été utilisée dans la préparation du trioxalatochrome (III) de potassium (84). Le complexe obtenu étant suffisamment stable, McCUTCHEON (85) a pu isoler, à l'état solide, l'acide correspondant : $\text{H}_3 \left[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \right]$.

Enfin, à notre connaissance, l'étude de la pyrolyse de tous ces sels organiques, tant au point de vue du mécanisme que de la nature des propriétés des résidus obtenus, n'a pas suscité, jusqu'à présent, tout l'intérêt qu'elle mérite.

CRAYTON (66) a obtenu, récemment, les oxydes de vanadium : V_2C_5 , V_2C_4 et V_2O_3 , par pyrolyse en atmosphère oxydante, inerte et réductrice de son formiate de vanadium (IV) : $\text{V}(\text{HCCO})_4$. WENDLANDT (86) en 1961, a suivi par analyse thermogravimétrique et thermique différentielle la pyrolyse d'oxalates complexes à base de cobalt (III), chrome (III), fer (III) et rhodium (III) ; notons avec cet auteur, que, si la thermolyse des oxalates métalliques simples a donné lieu à de nombreuses publications, celle des oxalates complexes a été beaucoup moins étudiée. Les composés trioxaliques, décomposés par WENDLANDT, conduisent à des résidus constitués par des mélanges d'oxydes et de carbonates métalliques. DOLLI-MORE et NICHOLSON (87) (88) ont étudié récemment la pyrolyse d'oxalate d'aluminium et de chrome en particulier. Ces auteurs attribuent à ces sels organiques les compositions suivantes : $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; mais ils reconnaissent qu'il ne s'agit seulement que de formules approximatives correspondant à des sels plus ou moins basiques. L'existence de tels oxalates simples reste douteuse, si on tient compte de la tendance marquée des ions oxalates à former des complexes très stables. Enfin, c'est surtout l'étude du mécanisme de la réaction de pyrolyse qui a retenu l'attention de ces chercheurs.

Les nombreux résultats obtenus avec le plus grand soin par les anciennes écoles de ROSENHEIM, WEINLAND, WERNER et RECOURA, constituent encore à l'heure actuelle, une contribution importante à la chimie préparative de ces composés organiques. Malheureusement, ces pionniers, ne disposant pas des techniques modernes d'investigation du solide, n'ont pas toujours pu préciser,

de manière définitive, l'existence de tous les sels qu'ils ont décrits. Par ailleurs, quand ils ont soumis ces substances organiques à l'action de la chaleur, leur étude n'avait pour but que la détermination du nombre de molécules d'eau d'hydratation ou de la température de décomposition.

Dans les rares travaux récents effectués sur les sels organiques solides et les résidus de pyrolyse, il faut déplorer, bien souvent, l'absence totale de données analytiques précises sur ces produits. Cette lacune hypothèque gravement les résultats. En outre, on remarque que, dans la plupart de ces dernières études, le mécanisme de la pyrolyse a beaucoup plus retenu l'attention des chercheurs que la nature même du résidu.

2 - PARTIE EXPERIMENTALE

2-1 OXYDES DE VANADIUM

Les données souvent contradictoires fournies par la littérature sur les différents sels organiques de vanadyle, nous ont conduit à préciser les conditions d'obtention et les propriétés du formiate, de l'acétate, de l'oxalate et du succinate. Nous avons ensuite soumis de tels composés bien définis à des pyrolyses dans différentes conditions en nous attachant principalement à l'examen des résidus obtenus.

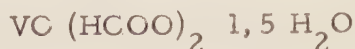
2-1-1 Obtention et propriétés des sels organiques de vanadyle

2-1-1-1 - Formiate de vanadyle

L'attaque du dihydrate rose, $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ par l'acide formique, préconisée par GAIN, pour obtenir le formiate de vanadyle, nous est apparue laborieuse, et nous lui avons substituée une méthode bien plus rapide consistant à réduire un composé du vanadium pentavalent, l'hémipentaoxyde, par l'hydrogène sulfuré (89).

La dissolution de l'oxyde hydraté $V_2O_4 \cdot H_2O$ cristallisé, dans l'acide formique est lente à froid, plus rapide à chaud. La solution

bleue intense, caractéristique des ions de vanadyle, obtenue au voisinage de 100°C, en atmosphère inerte, conduit, par évaporation, à des cristaux bleus ; leur composition, déterminée par analyse chimique, correspond à la formule :



Malgré nos tentatives, nous n'avons jamais pu retrouver le sel signalé par GAIN : $(\text{CHO}_2)_2 \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Nous inspirant du travail de YOST et CLAUSEN (90) sur la préparation des solutions de perchlorate de vanadyle basée sur la réaction de réduction suivante :



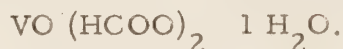
nous avons vérifié que la même réaction, effectuée en milieu d'acide formique, était complète.

Décrivons brièvement ce mode opératoire. Les quantités de réactifs à mettre en oeuvre sont calculées d'après l'équation réactionnelle suivante :



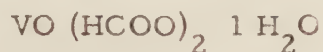
Nous faisons passer pendant 4 heures un courant d'hydrogène sulfuré dans 250 ml d'une suspension aqueuse bien agitée de 20 g d'anhydride vanadique V_2O_5 et 31 g d'acide formique. Après réduction, nous obtenons une liqueur bleu intense avec un abondant précipité de soufre ; ce soufre est éliminé par filtration ; le filtrat est débarrassé de l'hydrogène sulfuré dissous par ébullition en atmosphère inerte. La concentration de la solution provoque la précipitation de fins cristaux bleus exempts de soufre ; ils sont séparés des eaux-mères par filtration, lavés à l'alcool et séchés. Le rendement peut atteindre 40-50 %.

L'analyse chimique conduit à admettre, pour ce composé, la formule suivante :



Ainsi, que nous opérons suivant la méthode de GAIN ou suivant le procédé plus expéditif que nous venons de décrire, nous

avons toujours abouti au sel simple unique :



comme le prouvent les analyses ci-dessous :

$\text{VO}(\text{HCOO})_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$	Calc %	C 13,06	H 2,71	V 27,7
obtenu par la méthode de GAIN	Tr	12,99	2,71	27,8

$\text{VO}(\text{HCOO})_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$	Calc %	C 13,06	H 2,71	V 27,7
obtenu par la méthode de YOST et CLAUSEN	Tr	13,20	2,75	27,9

Ce composé est stable à l'air pendant plusieurs mois : son degré d'hydratation peut seul varier, suivant l'humidité atmosphérique ; pourtant, une molécule d'eau semble très solidement fixée et faire partie du réseau cristallin.

L'analyse radiocristallographique de ce composé nouveau effectuée à l'aide des diagrammes de poudre DEBYE et SCHERRER en utilisant la radiation $\text{CrK}\alpha$, nous permet de lui attribuer les distances interréticulaires suivantes :

dÅ	4,72	4,26	3,77	3,18	3,00	2,81	2,53	2,35	2,31	2,18	2,12	1,92	1,89	1,87
I	F	m	F	f	F	m	f	f	m	f	m	m	m	f

2-1-1-2 - Acétate de vanadyle

L'obtention et les propriétés de l'acétate de vanadyle nous sont apparues infiniment différentes et plus complexes que ne le laissaient prévoir les travaux de GAIN (64).

L'analyse chimique nous a montré que le produit obtenu par évaporation de la solution résultant de l'attaque du dihydrate rose V_2O_4 ,

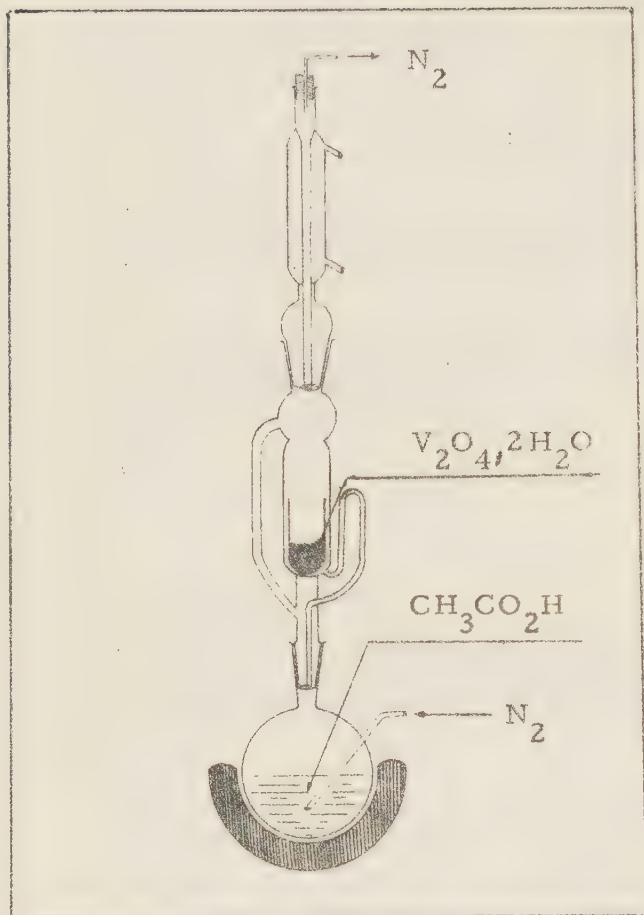


Figure 6

$2H_2O$ par une solution aqueuse d'acide acétique, selon le mode opératoire de GAIN, correspondant à un hydroxyde de vanadium plus ou moins bien défini. Cette méthode ne peut donc convenir pour préparer de l'acétate de vanadyle.

Devant cet insuccès, nous avons décidé d'opérer en milieu aussi anhydre que possible, en utilisant l'extraction SOXHLET de la figure 6. L'acide acétique pur et chaud attaque l'oxyde hydraté, $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ placé dans la capsule ; l'acétate est ainsi extrait au fur et à mesure de sa formation et se rassemble dans le ballon où il précipite par concentration de la solution ; un gros excès d'acide acétique évite son hydrolyse. L'opération se fait en atmosphère inerte pour prévenir toute oxydation éventuelle. Au bout de quatre heures de réaction, le précipité gris vert obtenu est

séparé par filtration, lavé à l'alcool et séché au dessiccateur sur baryte anhydre.

L'analyse chimique des cristaux est donnée ci-dessous ; on voit qu'il s'agit d'un acétate anhydre : $VO(CH_3COO)_2$.

$VO(CH_3COO)_2$	% calc.	C 25,9	H 3,24	V 27,5	CH_3CO_2 [⊕] 63,7
Trouvé		26,09	3,28	27,4	63,0

⊕ L'ion acétate est déterminé directement par la méthode de PICKETT (91) qui consiste à doser l'acide acétique libéré par chauffage de l'acétate métallique avec un mélange acide : $H_3PO_4 - H_2SO_4$.

L'analyse radiocristallographique a été effectuée en utilisant la radiation K α du chrome ; on a obtenu les distances interréticulaires suivantes :

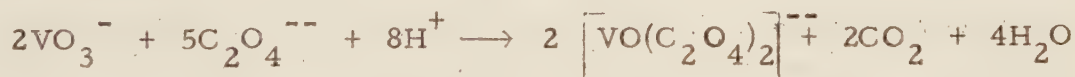
dÅ	6,96	6,12	4,57	3,84	3,36	3,08	2,99	2,44	2,43	2,30	2,15	1,93	1,90
I	m	F	m	m	m	f	f	f	f	f	f	f	f

L'acétate de vanadyle est relativement instable ; l'humidité de l'air suffit à lui faire perdre de l'acide acétique . C'est essentiellement ce qui explique l'échec de GAIN.

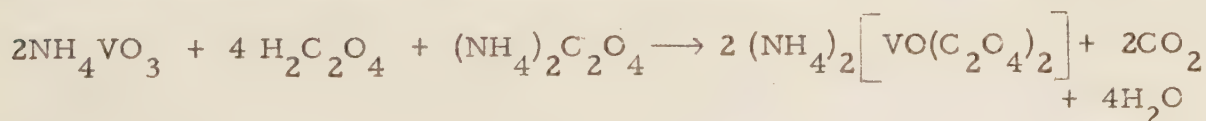
2-1-1-3 - Oxalate de vanadyle

En plein accord avec les résultats fournis par la littérature, nous avons pu vérifier que l'oxalate simple de vanadyle n'existait pas, mais que, les sels complexes de vanadyle oxalate étaient bien définis. Nous avons donc préparé, en vue de l'étude de sa pyrolyse, le dioxalato-vanadate (IV) d'ammonium.

En reproduisant les expériences de KOPPEL et GOLDMANN (18), nous avons pu constater que la réduction du vanadium pentavalent en vanadium tétravalent par l'acide oxalique était bien complète conformément à la réaction :



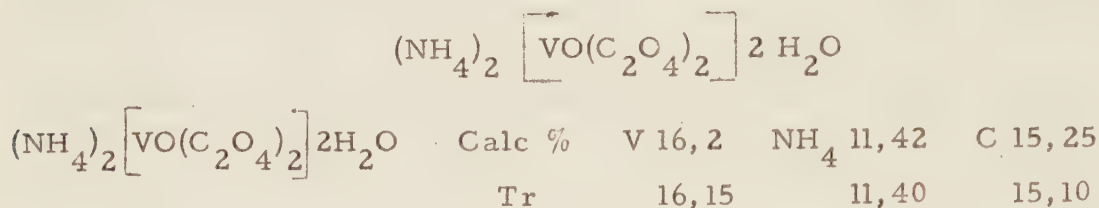
Nous avons pu ainsi obtenir le dioxalato-vanadate (IV) d'ammonium : $(\text{NH}_4)_2 \text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans un état de grande pureté, en faisant réagir le métavanadate d'ammonium NH_4VO_3 et l'acide oxalique en quantités calculées d'après l'équation réactionnelle :



Il est inutile de revenir, ici, sur les détails expérimentaux de cette préparation, très bien décrite par SCHRAMM (81).

Le dioxalato-vanadate (IV) d'ammonium se présente sous forme de cristaux bleus, excessivement solubles dans l'eau, stables à l'air indéfiniment.

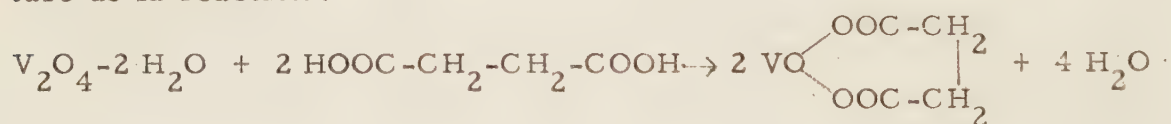
L'analyse chimique de notre produit, confirme la composition généralement admise dans la littérature :



2-1-1-4 - Succinate de vanadyle

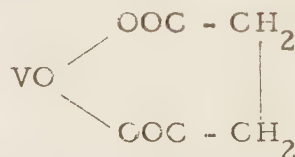
Nous avons confirmé l'existence du succinate de vanadyle signalé par GRIPPA (92).

La lenteur de l'attaque de l'hydrate rose $V_2O_4 \cdot 2H_2O$, par une solution aqueuse d'acide succinique, même à l'ébullition est due à la nature de la réaction :



où un corps cristallisé, $V_2O_4 \cdot 2H_2O$, réagit avec une solution acide pour donner un sel insoluble : le succinate. Il ne nous a pas fallu moins de 6 heures pour obtenir une réaction complète.

Le sel formé, de couleur jaune sale, soumis à l'analyse chimique correspond bien, d'après sa composition, à la formule :



déjà mentionnée par GRIPPA.

VO (C ₄ O ₄ H ₄)	calculé %	C 26,2	H 2,19	V 27,9
	trouvé	25,8	2,30	27,8

Le succinate de vanadyle, insoluble dans l'eau, stable à l'air indéfiniment, est un sel bien cristallisé comme le prouve son analyse radiocristallographique.

2-1-2 Pyrolyse des sels organiques de vanadium (IV)

L'étude de la pyrolyse des sels organiques de vanadyle n'a pas fait l'objet, jusqu'à présent, comme nous l'avons vu, de beaucoup de recherches. Sans insister ici sur le mécanisme intime de la réaction de décomposition de ces sels, nous nous bornerons à en fixer les étapes et à examiner la nature et les propriétés des différents résidus de pyrolyse du formiate, de l'oxalate et du succinate de vanadyle. L'acétate de vanadyle, s'étant révélé instable, difficile à conserver, n'a pas retenu notre attention dans ce domaine.

Le vanadium correspondant à un éventail très riche de valences intermédiaires, il est logique de penser que la nature du résidu dépendra en grande partie de l'atmosphère (oxydante, inerte ou réductrice) au sein de laquelle la pyrolyse sera effectuée.

2-1-2-1 Pyrolyse à l'air

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique, effectuée sur thermobalance CHEVENARD, sont représentés par les courbes de la figure 7. Les trois sels organiques examinés se décomposent entre 150 et 400°C et conduisent à de l'hémipentaoxyde de vanadium V₂O₅. D'une manière générale, la température de début de pyrolyse croît lorsque la condensation en carbone, du sel organique augmente :

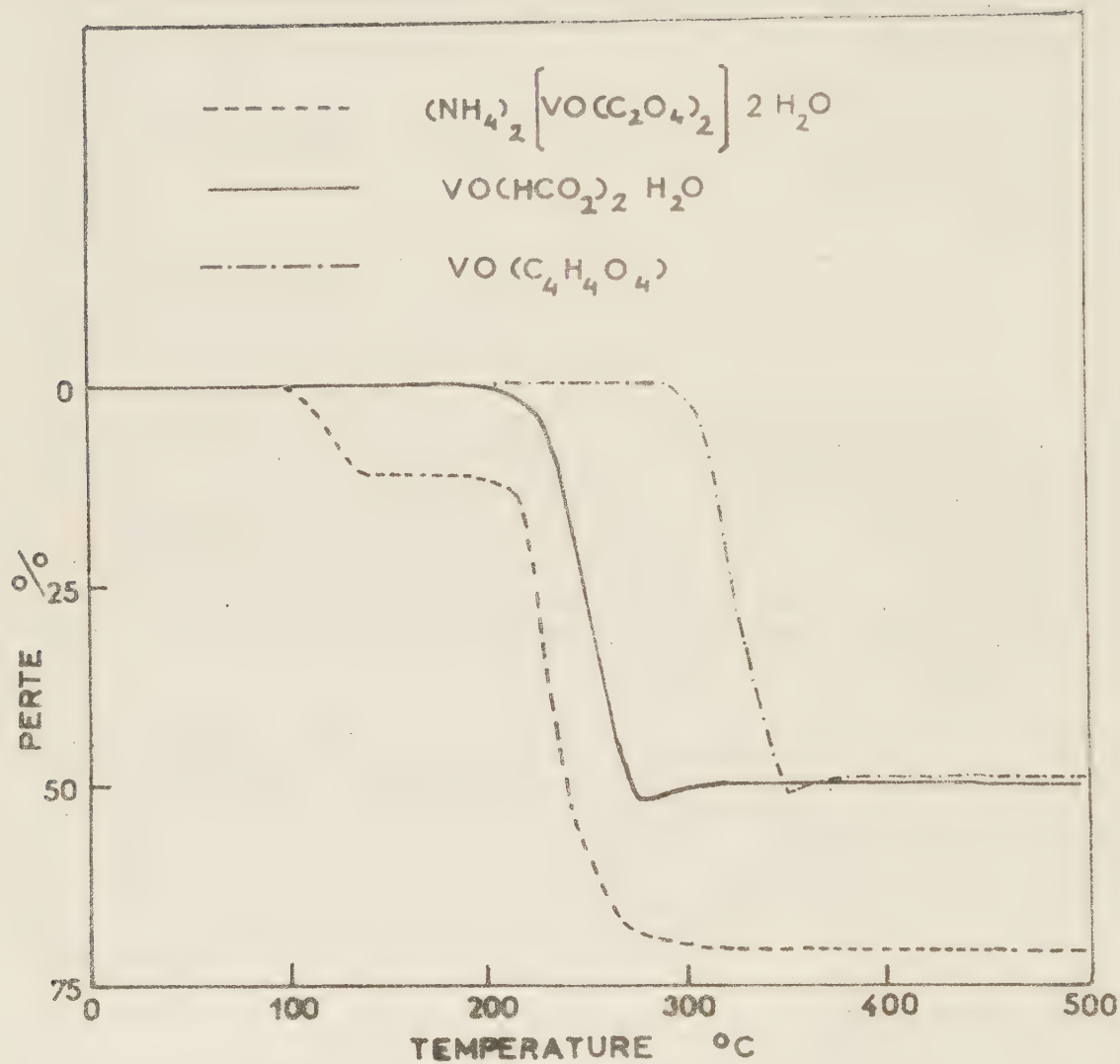


Figure 7

Formiate	Oxalate	Succinate
150°C	220°C	290°C

La désydratation et la décomposition du formiate de vanadyle sont simultanées ; le dioxalato-vanadate (IV) d'ammonium perd ses deux molécules d'eau de cristallisation entre 100 et 150°C et se décompose rapidement entre 220°C et 330°C. Quant au succinate, stable jusqu'à 290°C, il se décompose entre 300 et 350°C ; une faible reprise de poids, entre 350 et 380°C dénote la présence d'oxydes inférieurs du vanadium, qui s'oxydent à l'air complètement en hémipentoxyde.

En atmosphère ordinaire, la pyrolyse du formiate, de l'oxalate et du succinate, conduit, sans étapes intermédiaires, à l'hémipentoxyde de vanadium, V_2O_5 , exempt de carbone, à des températures inférieures à 400°C. Dans les mêmes conditions, la pyrolyse du méta-vanadate d'ammonium n'est complète qu'au delà de 400°C, après l'élimination souvent lente des dernières traces d'ammonium (49). L'obtention d'hémipentoxyde de vanadium à une température de 300°C, à partir du formiate de vanadyle, mérite d'être signalée.

2-1-2-2 - Pyrolyse sous vide

La pyrolyse, effectuée sous une pression de quelques fractions de millimètres de mercure, se présente sous un tout autre aspect tant du point de vue du mécanisme que de la nature des résidus obtenus. Le formiate et le succinate de vanadyle ont, seuls, retenu notre attention dans ce cas.

Les courbes de thermolyse, effectuées sur thermobalance UGINE-EYRAUD, sont rassemblées sur la figure 8. L'allure de ces courbes montre que, dans ce cas, la décomposition des sels organiques étudiés, n'est pas terminée à 400°C, et, qu'il faut poursuivre l'action du vide et de la température jusqu'à 1000°C, pour aboutir à une réaction complète.

Le formiate de vanadyle est presque totalement décomposé

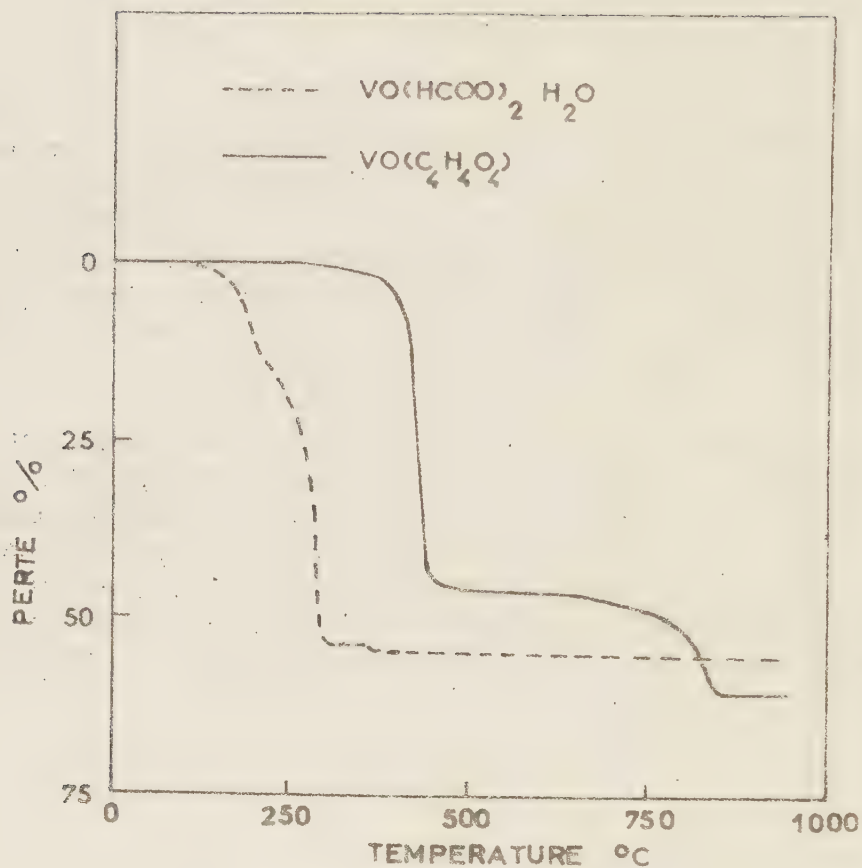


Figure 8

à 300°C ; mais, si on poursuit, toujours sous vide, le chauffage jusqu'à 900°C, on n'observe jamais de palier.

Ce phénomène, qui n'est pas dû à notre appareillage, a mérité une étude plus approfondie. Afin de préparer des quantités de produits plus importantes, en vue de leur analyse, nous avons reproduit dans un four à vide, décrit par ailleurs, les mêmes conditions de pyrolyse que dans la thermobalance.

Nous avons pu ainsi vérifier les principaux points suivants :

TABLEAU II

Degré de vide mm Hg	Température °C	Oxyde obtenu
$1 - 10^{-3}$	250°C	Amorphe, oxydable à l'air
$1 - 10^{-1}$	450°C (12 h)	VO ₂ , finement cristallisé
$1 - 10^{-2}$	800°C	VO 1,83
$1 - 10^{-3}$	850°C	VO 1,60

- Le résidu noir obtenu à 300°C est très oxydable à l'air, on ne peut, de ce fait, l'analyser correctement ; mais il est rigoureusement exempt de carbone.

- La nature du résidu obtenu à plus haute température dépend de la durée du chauffage, de la température atteinte et du degré de vide. Nous rassemblons dans le tableau II, ci-dessus, les différents oxydes de vanadium obtenus en fonction de ces facteurs.

On obtient donc une série d'oxydes VO_x avec $1,5 < x < 2$, dont la composition dépendra des conditions de préparation. L'analyse chimique et radiocristallographique, résumée dans les tableaux II, III, IV, confirment l'existence de ces phases.

Il est donc logique d'admettre que la décomposition du formiate de vanadyle conduit, sous vide, à 300°C, à un oxyde inférieur, mal organisé, qui peut perdre de l'oxygène jusqu'à atteindre la composition du sesquioxyde V₂O₃, et ceci, d'autant plus facilement que le vide est meilleur et la température plus élevée. Nous avons pu vérifier, ainsi que BERNARD (51), que le dioxyde amorphe, VO₂, obtenu par deshydratation de V₂O₄ · 2H₂O, ne perdait pas, dans les mêmes conditions, une partie de son oxygène. Il est manifeste que la simple

T A B L E A U III

ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE							
VC _{1,30}		VC _{1,84}		observées		VC _{1,86}	
dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I
3,967	m	4,865	f	4,836	f		
				3,980	f		
		3,826	m	3,350	f		
				3,745	f	3,731	m
3,317	F	3,309	F	3,325	F	3,317	F
		3,184	f	3,196	f		
				3,096	f	3,081	F
		3,058	F	3,074	m		
3,026	m			3,038	f		
				2,980	f	2,966	F
		2,924	F	2,935	m		
2,860	F			2,873	f		
		2,787	f	2,798	f		
		2,621	m	2,631	f		
		2,566	f	2,575	f		
2,546	m	2,525	m	2,531	f		
2,459	m	2,451	m	2,459	m	2,448	m
2,419		2,422	m	2,429	m	2,421	m
		2,346	f	2,352	f		
		2,200	f	2,206	f		
2,175	f			2,175	m	2,166	m
ANALYSE CHIMIQUE							
		VO _{1,84}	V	Gain	Poids		
		calc %	63,5		13,3		
		trouvé	63,5		13,1		

T A B L E A U IV

V_2C_3		observées		$VC_{1,67}$	
dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I
3,670	m	4,641	f	4,635	m
		4,191	f	4,420	f
		3,642	F		
		3,314	m		
		3,288	f	3,2858	F
2,714	m	2,863	f	2,864	F
		2,702	F		
		2,626	f	2,632	F
		2,504	f	2,514	m
2,476	m	2,468	F		
		2,410	f	2,416	m
		2,201	f	2,214	m
2,188	f	2,169	F		
		2,076	f	2,075	m
2,03	f	2,026	f		

deshydratation de l'hydroxyde $V_2C_4 \cdot 2H_2O$ affecte beaucoup moins le réseau cristallin que la décomposition du formiate en oxyde.

L'aspect de la courbe de thermolyse du succinate de vanadyle (figure 8), conduit à envisager deux étapes :

- La décomposition du sel organique conduit, entre 350 et 450°C, à un mélange d'oxydes inférieurs et de carbone.
- La réduction ultérieure de ces oxydes de vanadium par le carbone aboutit, à 850°C, à un mélange de sesquioxyde V_2O_3 , et de carbure VC dont la présence est décelée par analyse radiocristallographique (tableau V).

Ce phénomène de carburation du vanadium à des températures nettement plus basses que celles utilisées habituellement, mérite d'être signalé ; les

T A B L E A U V

V_2O_3		observées		VC	
$\overset{\circ}{dA}$	I	$\overset{\circ}{dA}$	I	$\overset{\circ}{dA}$	I
3,65	m	3,665	m		
2,70	F	2,716	m		
2,47	m	2,483	m		
		2,399	m	2,40	F
2,18	m	2,189	m		
		2,079	f	2,07	F
1,83	m	1,832	m		

les phases carbone et oxyde résultant de la décomposition du succinate sont, en effet, suffisamment divisées et bien mélangées pour que leur réaction à l'état solide en soit grandement facilitée.

2-1-2-3 - Pyrolyse en atmosphère inerte

Le formiate de vanadyle porté lentement ($90^\circ/h$) jusqu'à $270^\circ C$, puis maintenu 12 heures à $700^\circ C$ dans un courant d'argon pur, fournit un oxyde noir titrant 63,1 % de vanadium et dont le spectre X est dépouillé au tableau VI. Les analyses chimique et radiocristallographique démontrent qu'il s'agit d'un oxyde non stoechiométrique $VO_{1,85}$ (%V : 63,2).

Le dioxalato-vanadate (IV) d'ammonium décomposé sous courant d'argon pendant 3 heures à $380^\circ C$ et maintenu 12 heures toujours sous courant d'argon à $950^\circ C$ conduit à un résidu noir titrant 66,60 % de vanadium correspondant à l'oxyde intermédiaire $VO_{1,60}$ (%V : 66,53) dont l'existence est encore confirmée par analyse radiocristallographique, (tableau VII).

T A B L E A U V I

ANALYSE RADICCRISTALLOGRAPHIQUE							
VC _{1,80}		VC _{1,84}		observées		VC _{1,86}	
dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I
3,317	F	3,826	m	4,402	f	4,63	f
				3,813	m		
		3,309	F	3,715	f	3,730	m
		3,184	f	3,303	F	3,2997	F
				3,180	f		
2,860	F	3,058	F	3,079	m	3,081	F
				3,053	F		
		2,924	F	2,960	m	2,966	F
				2,908	F		
		2,787	f	2,849	f		
2,546	m	2,620	m	2,777	f		
				2,6171	m		
				2,579	f	2,589	f
				2,559	f	2,567	f
				2,540	f		
		2,525	m	2,514	m		
				2,502	f	2,508	m
		2,451	m	2,441	m	2,448	m
		2,421	m	2,415	m	2,421	m
		2,345	f	2,339	f	2,343	f
2,168	m	2,326	f	2,321	f	2,335	f
				2,226	f	2,231	f
		2,199	f	2,196	f		
		2,1643	f	2,162	m	2,165	m
		2,114	m	2,112	m		

ANALYSE CHIMIQUE		
VC _{1,85}	V	Gain Poids
calc %	63,3	12,8
Trouvé	63,1	12,6

T A B L E A U VII

ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE					
V_2O_3		observées		$VO_{1,67}$	
dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I
3,670	m	4,660	f	4,635	
		3,665	F		
		3,301	f	3,286	F
		2,876	f	2,864	F
2,714	m	2,715	F		
		2,642	f	2,632	F
2,476	m	2,478	F		
		2,425	f	2,416	m
		2,220	f	2,214	m
2,188	f	2,188	F		
		2,098	f	2,090	m
2,03	f	2,051	m		
		1,999	f	1,997	m
1,828	f	1,828	m		
1,696	F	1,697	FF		
ANALYSE CHIMIQUE					
$VO_{1,60}$		V	Gain Poids		
calc	%	66,5	18,9		
Trouvé		66,6	18,9		

- 2-1-2-4 - Pyrolyse en atmosphère réductrice (hydrogène)

Le formiate de vanadyle, décomposé à 250°C pendant quatre heures sous courant d'hydrogène soigneusement purifié, laisse un résidu noir amorphe extrêmement oxydable à l'air qu'on ne peut, de ce fait, analyser avec exactitude. Par contre, si après cette décom-

T A B L E A U VIII

ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE			
observées		V_2O_3	
dA	I	dA	I
3,642	m	3,65	m
2,701	F	2,70	F
2,466	m	2,47	m
2,178	f	2,18	f
2,039	f	2,03	f

ANALYSE CHIMIQUE			
$VO_{1,5}$	V	Gain	Poids
calc %	68,0	21,3	
Trouvé	67,9	21,0	

position, on remplace le courant d'hydrogène par un courant d'argon pur et qu'on chauffe, dans ces conditions, l'oxyde à 800°C pendant 12 heures, on le fait cristalliser, ce qui le stabilise vis à vis de l'oxydation. Les analyses chimique et radiocristallographique du résidu noir ainsi stabilisé montrent que l'on a affaire au sesquioxyde V_2O_3 (tableau VIII).

Quelles que soient les conditions de montée de température en atmosphère d'hydrogène et la température finale à laquelle on termine la réduction par l'hydrogène avant de stabiliser la phase par chauffage sous courant d'argon, on n'a jamais pu obtenir un oxyde inférieur à V_2O_3 . Nous n'avons d'ailleurs pas jugé opportun de dépasser la température de 800°C car, à partir du moment où l'oxyde est cristallisé, la réduction est beaucoup plus difficile.

Il n'est nullement nécessaire d'effectuer la réduction au moment de la décomposition du formiate pour arriver au sesquioxyde. En effet, en préparant d'abord un oxyde amorphe par décomposition du

formiate sous argon à 250°C, pendant quatre heures et en le réduisant à cette même température pendant quatre heures, on obtient, toujours après stabilisation, sous argon à 800°C, l'oxyde V_2O_3 comme précédemment.

C'est donc bien un oxyde amorphe tel qu'on l'obtient par décomposition du formiate en l'absence d'oxygène qui est susceptible d'être réduit en V_2O_3 par l'hydrogène à 250°C.

Cette réactivité tout à fait remarquable de l'oxyde amorphe permet donc de préparer du sesquioxyde à une température beaucoup plus basse que toutes celles que l'on a signalées jusqu'à présent. Ceci tient au fait que les oxydes cristallisés sont beaucoup moins réactifs et par conséquent bien plus difficiles à réduire.

Nous en avons apporté la preuve irréfutable en soumettant du dioxyde cristallisé VO_2 à la réduction par l'hydrogène dans les mêmes conditions (250°C pendant 4 heures). Le produit obtenu stabilisé sous argon est un produit noir dont la composition analysée par voie chimique et cristallographique correspond au composé $VO_{1,75}$ (tableau IX). La réduction du dioxyde cristallisé reste donc partielle dans ces conditions.

Le dioxalato-vanadate (IV) d'ammonium, décomposé sous courant d'hydrogène entre 25 et 370°C, fournit, lui aussi, un résidu noir amorphe oxydable à l'air. Si on le stabilise par chauffage sous courant d'argon, à 800°C pendant 12 heures, on constate qu'il titre 67,8 % de V et accuse un gain de poids de 21 %; sons analyse radio-cristallographique permet de conclure à l'existence du sesquioxyde V_2O_3 (68 % V, gain de poids : 21,3).

2-1-2-5 - Pyrolyse en atmosphère oxydo-réductrice

L'étude de la pyrolyse du formiate de vanadyle, effectuée sous vide en atmosphère d'hydrogène, a montré les possibilités d'obtention à basse température (250°C) d'oxydes de vanadium amorphes compris entre V_2O_3 et VO_2 . La thermolyse du formiate de vanadyle conduite en atmosphère oxydo-réductrice semble donc être une voie d'accès à toute la gamme des oxydes intermédiaires de vanadium signalés par ANDERSSON.

T A B L E A U IX

ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE									
VO _{1,67}		VO _{1,73}		observées		VC _{1,80}		VC _{1,84}	
dA	I	dA	I	dA	I	dA	I	dA	I
4,635	m	5,151	f	5,155	f				
				4,628	f				
		4,196	m	4,186	F				
				3,952	f	3,967	m		
				3,813	f			3,826	m
		3,695	f	3,690	f				
3,286	F	3,320	F	3,311	F	3,317	F	3,309	F
		3,273	f	3,281	f				
				3,194	f			3,1841	m
		3,031	f	3,040	f			3,058	F
				3,015	f	3,026	m		
		2,970	m	2,964	m				
				2,911	f			2,924	F
2,864	F	2,856	f	2,855	m	2,860	F		
		2,768	m	2,756	F				
		2,739	m	2,736	f				
2,632	F			2,626	f	2,664	m	2,62	m
		2,576	m	2,570	m				
				2,538	f	2,546	m	2,525	m
		2,473	m	2,468	m	2,460	m		
2,416	m	2,417	m	2,414	m	2,419	m		
		2,374	f	2,369	f				
		2,267	f	2,263	f				
2,170	m	2,180	F	2,177	F	2,175	f	2,170	m
				2,161	f	2,168	m		
ANALYSE CHIMIQUE									
VO _{1,75}		V		Gain Poids					
calc %		64,5		15,2					
Trouvé		64,5		15,3					

C'est ce que nous avons vérifié en effectuant des pyrolyses de formiate de vanadyle dans des atmosphères hydrogène-vapeur d'eau à teneurs variables ; le résidu ainsi obtenu à 250-300°C était ensuite stabilisé par un chauffage à 900°C, pendant 12 heures, sous courant d'argon. Les résultats obtenus, rassemblés dans le tableau X ci-dessous, illustrent l'intérêt de ce mode opératoire.

TABLEAU X

n° essai	Pression partielle H ₂ O en mm.	Décomposition en atmosphère oxydo-réductrice Temp. Temps		VO _x	OXYDE OBTENU				Analyse RX
					% V calc. Tr.		Gain Poids calc. Tr.		
1	0	255	4 h	VO _{1,5}	68,0	67,8	21,3	21,0	Tab VIII
2	3	270	3 h	VO _{1,75}	64,31	64,51	15,2	15,3	Tab XI
3	10	260	3 h	VO _{1,83}	63,45	63,45	13,35	13,31	Tab XII

De toute évidence, il suffit de régler la proportion de vapeur d'eau dans l'hydrogène pour obtenir, à coup sûr, l'oxyde désiré. Aucune technique signalée dans la littérature ne permet de préparer ces oxydes intermédiaires avec autant de facilité.

T A B L E A U X I

VO _{1,67}		VC _{1,75}		observées		VO _{1,30}		VC _{1,34}											
° dÅ	I	° dÅ	I	° dÅ	I	° dÅ	I	° dÅ	I										
3,286	F	4,196	m	4,192	f	3,967	m	3,826	m										
		3,323	F	3,970	f					3,317	F	3,309	F						
				3,817	f									3,025	m	3,184	f		
				3,193	F													3,058	F
				3,057	m														
2,864	F	3,031	f	3,018	f	2,860	F	2,924	F										
		2,970	m	2,966	f					2,664	m	2,621	m						
				2,918	m									2,546	m	2,525	m		
				2,856	f													2,459	m
				2,768	m														
2,632	F	2,576	m	2,764	f	2,419	m	2,170	m										
				2,673	m					2,153	m								
				2,616	f							2,132	m						
				2,571	f														
		2,515	m	2,417	m	2,519	f	2,419	m	2,422	m								
2,445	f					2,419	m					2,422	m						
2,426	m													2,419	m	2,422	m		
2,420	F																	2,419	m
2,416	m			2,180	F	2,175	f	2,419	m	2,422	m								
		2,152	f			2,419	m					2,422	m						
		2,137	m											2,419	m	2,422	m		
		2,145	m															2,419	m

T A B L E A U X I I

VC _{1,80}		VC _{1,34}		observées		VC _{1,86}		VC ₂	
^o dÅ	I	^o dÅ	I	^o dÅ	I	^o dÅ	I	^o dÅ	I
3,317	F	4,865	f.	4,882	f	3,299	F	3,307	f
		3,826	m	3,824	f				
		3,309	F	3,328	F				
3,026	m	3,059	F	3,216	F	3,081	F		
		3,076	m	3,039	f				
		2,924	F	2,936	m				
2,860	F	2,787	f.	2,872	f				
2,664	m	2,797	f	2,797	f				
		2,687	f	2,687	f				
		2,621	m	2,630	f				
2,546	m	2,566	f	2,575	f	2,539	f		
2,459	m	2,525	m	2,534	f	2,508	m		
2,419	m	2,451	m	2,461	f	2,448	m		
2,353	f	2,422	m	2,432	F	2,421	m	2,429	f
2,175	f	2,371	f	2,371	f	2,165	m		
2,163	m	2,170	m	2,172	f				
2,155	f.	2,164	f	2,162	m				
		2,158	m	2,155	m	2,153	m	2,139	m
		2,117	m	2,120	m				

2-2 - OXYDES DE CHROME

Parmi les nombreux sels organiques de chrome (III) signalés dans la littérature, notre choix a été influencé par les considérations suivantes :

- Lorsque la condensation en carbone de l'acide organique correspondant au sel envisagé est trop élevée, celui-ci risque, lors de sa pyrolyse en atmosphère inerte, de conduire à un dépôt de carbone, souillant ou carburant l'oxyde, comme nous avons pu le constater dans le cas du vanadium. Pour cette raison, nous nous sommes limités aux formiates, acétates et oxalates.

- Le sel organique de départ doit être aussi bien défini que possible. Aussi, avons-nous, après quelques essais, abandonné les formiates et acétates correspondant, comme nous l'avons vu précédemment, à des sels complexes, plus ou moins basiques, dont la composition varie suivant les conditions d'obtention.

- Parmi les composés oxaliques, nous savons que les trioxalato-chromates (III) sont, connus depuis longtemps et faciles à obtenir. Seul, le sel d'ammonium pourra conduire à un oxyde de chrome pur par thermolyse.

Pour toutes ces raisons, nous n'avons finalement retenu, pour le soumettre à la pyrolyse, que le trioxalato-chromate (III) d'ammonium :

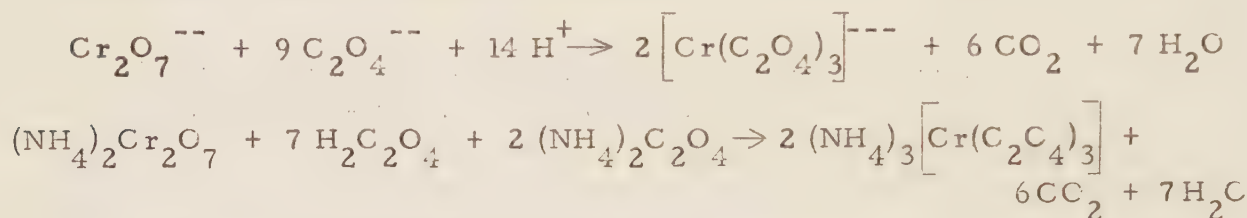
$$(\text{NH}_4)_3 \left[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \right] 3\text{H}_2\text{O}.$$

2-2-1 - Obtention et propriétés du trioxalato-chromate (III) d'ammonium

WERNER (93) avait déjà mentionné l'existence de trioxalato-chromates (III) alcalins et alcalino-terreux obtenus par action de l'oxyde de chrome hydraté sur l'oxalate acide correspondant.

Plus récemment, BAILAR et JONES (84) ont montré comment la réduction complète du bichromate de potassium par l'oxalate acide de potassium pouvait aussi conduire au sel de CROFT : $K_3 Cr(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$. Nous avons donc adapté cette méthode plus élégante et moins laborieuse à l'obtention du sel d'ammonium.

La réduction du bichromate d'ammonium par l'oxalate acide d'ammonium s'effectue selon la réaction :



Décrivons brièvement notre mode opératoire dérivé de celui de BAILAR et JONES. Dans un bécher de 600 ml., on dissout à chaud dans 250 ml. d'eau distillée : 14,2 g d'oxalate d'ammonium monohydraté et 44,1 g d'acide oxalique dihydraté ; on ajoute à la solution refroidie, par petites portions, 12,6 g de bichromate d'ammonium. Un dégagement intense de gaz carbonique se produit et la solution prend une teinte marron puis violette et enfin violet noir. La solution ainsi obtenue, réduite de 250 à 50 ml. environ, conduit, par refroidissement, à des cristaux violet sombre. On recueille ainsi 40 g de produit sec correspondant à un rendement de 95 % environ.

Ce trioxalato-chromate (III) d'ammonium est stable à l'air indéfiniment. Il est très soluble dans l'eau sans décomposition ; la solution obtenue est fortement colorée en violet vert.

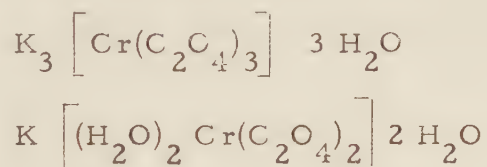
L'analyse chimique confirme l'existence du sel :

	$(NH_4)_3 [Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3 H_2O$	
	% Cr	% NH_4
calculé	12,25	12,75
trouvé	12,38	12,75

L'analyse radiocristallographique montre que ce composé est bien cristallisé ; la faible symétrie du système cristallin donne naissance à une multitude de raies de diffraction difficiles à indexer.

2-2-2 - Pyrolyse du trioxalato-chromate (III) d'ammonium

La pyrolyse de certains complexes oxaliques de chrome (III) a été étudiée récemment par WENDLANDT et al. (86)., par analyses thermogravimétrique et thermique différentielle. Ces auteurs se sont plus intéressé au mécanisme qu'à la nature et aux propriétés des résidus de thermolyse des sels complexes suivants :



Notons enfin que ces auteurs ont toujours conduit leur décomposition en atmosphère ordinaire.

Nous avons donc entrepris l'étude de la pyrolyse du trioxalato-chromate (III) d'ammonium en atmosphère ordinaire et en atmosphère réductrice.

2-2-2-1 - Pyrolyse en atmosphère ordinaire

La courbe thermogravimétrique du sel $(\text{NH}_4)_3 \text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est représentée sur la figure 9. On peut envisager trois étapes au cours de la pyrolyse.

Entre 70 et 150°C, le départ des trois molécules d'eau conduit (perte observée : 12 % ; perte théorique : 12,75 %) au sel anhydre stable entre 150 et 200°C.

A partir de 200°C et plus rapidement entre 280 et 350, la décomposition du sel donne lieu à une perte de poids de 80 %. Le résidu obtenu à 350°C est noir et dénué de toute organisation cristalline comme le prouve son examen radiocristallographique. L'analyse chimique (%Cr; 60,0 - 61,6) montre qu'il s'agit d'un oxyde de chrome de composition voisine de celle du dioxyde CrO_2 (%Cr : 61,90).

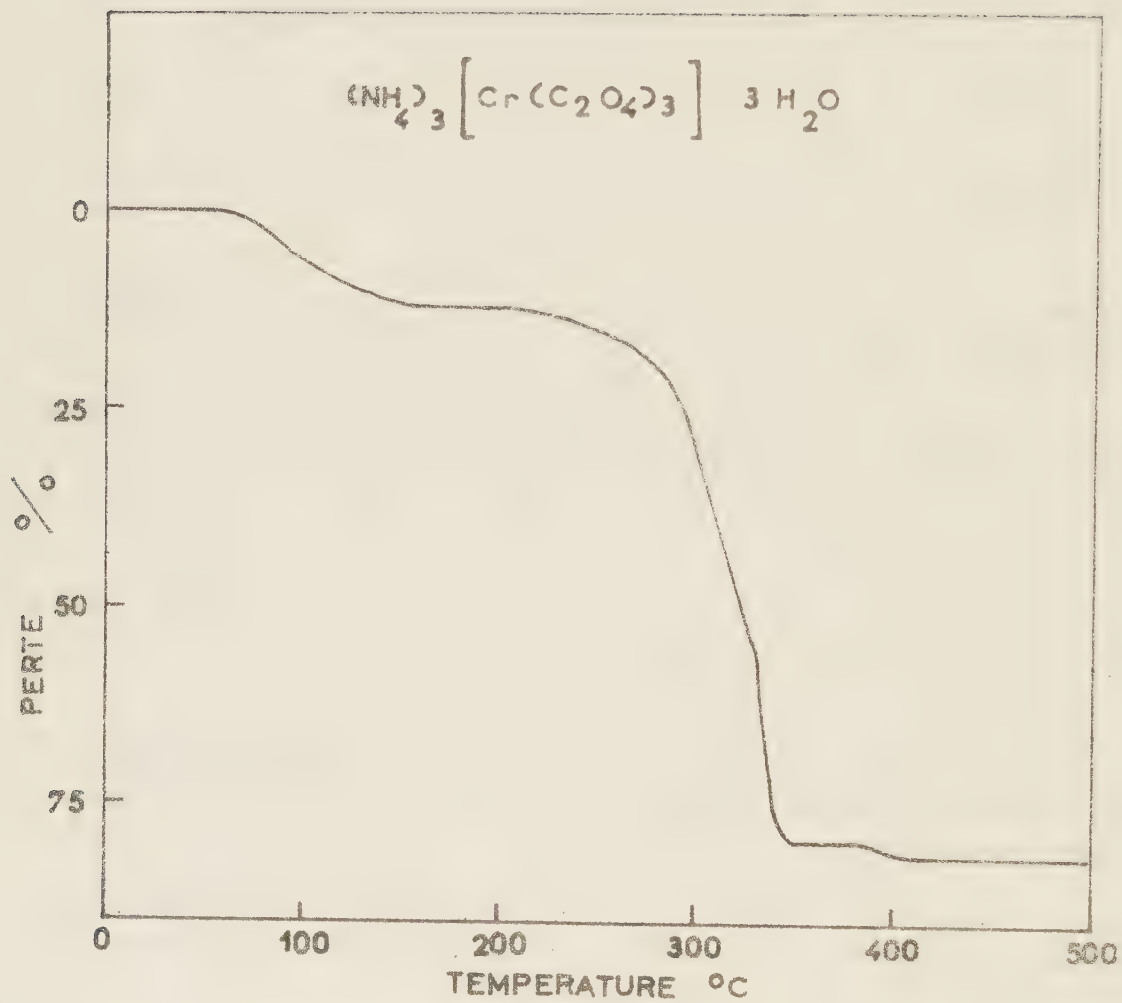


Figure 9

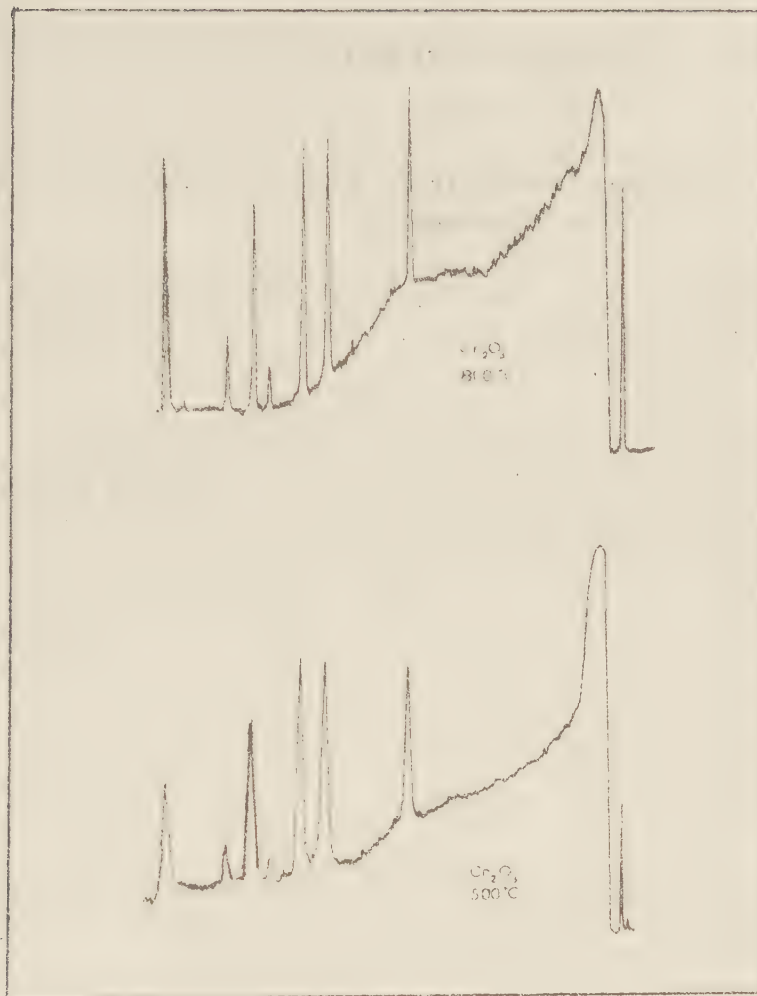
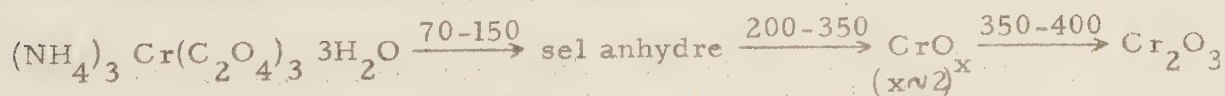


Figure 10

Entre 380 et 410°C, l'oxyde de chrome supérieur conduit par perte d'oxygène au sesquioxyde : Cr_2O_3 .

On peut donc résumer ainsi les différentes étapes de la pyrolyse du trioxalato-chromate (III) d'ammonium :



Le sesquioxyde obtenu à 500°C est très finement cristallisé ; un chauffage à 800°C provoque une augmentation de la grosseur du grain et les raies du diagramme X s'amincissent (figure 10).

2-2-2-2 - Pyrolyse en atmosphère réductrice

La décomposition du trioxalato-chromate (III) d'ammonium a été effectuée sous courant d'hydrogène.

Cette pyrolyse, conduit, entre 350 et 400°C à un résidu de sesquioxyde de chrome Cr_2O_3 , à grains fins comme le prouve son spectre DEBYE et SCHERRER.

Toujours sous courant d'hydrogène, un chauffage de ce résidu à des températures comprises entre 500 et 1000°C, provoque simplement un grossissement des cristallites sans qu'il y ait réduction en oxyde inférieur ou en métal dans ces conditions.

2-3 OXYDES D'ALUMINIUM

Les analogies marquées qui existent entre les composés organiques du chrome (III) et ceux de l'aluminium (III) nous ont incité à étudier les sels oxaliques complexes de l'aluminium.

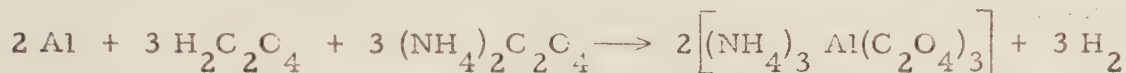
2-3-1 - Obtention et propriétés du trioxalato-aluminate (III) d'ammonium

D'après les travaux anciens de ROSENHEIM et WAHL, l'existence de plusieurs oxalates complexes d'aluminium pouvait être envisagée. Depuis, de récentes études (84), ont montré la grande stabilité du complexe trioxalique $[\text{Al}(\text{C}_2\text{C}_4)_3]$ --- tant à l'état dissous qu'à l'état solide.

Le procédé le plus général d'obtention de tels composés consiste à dissoudre de l'oxyde hydraté d'aluminium fraîchement précipité dans une solution aqueuse d'oxalate acide du métal alcalin choisi. Cette voie implique donc l'obtention préalable de gel d'alumine très absorbant, souvent souillé d'impuretés, que des lavages nombreux et

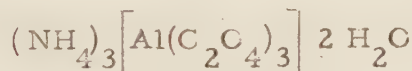
fastidieux ne parviennent pas à éliminer totalement.

Pour remédier à ces inconvénients, nous avons préféré l'attaque directe de l'aluminium métallique par l'ion oxalate en milieu acide, qui donne lieu à la réaction complète suivante :



Décrivons brièvement le mode opératoire utilisé. Dans un bécher de 600 ml., on fait réagir dans 300 ml. d'eau distillée, 2,7 g d'aluminium technique en poudre (99,5 %), 13,90 g d'acide oxalique R. P. dihydraté et 21,30 g d'oxalate neutre d'ammonium monohydraté R. P. Ce mélange réactionnel, bien agité, est porté entre 70 et 80°C. Pendant une heure à une heure et demie, un abondant dégagement d'hydrogène se produit et se termine après dissolution totale de l'aluminium. La solution ainsi obtenue conduit par concentration, à des cristaux incolores. Le rendement de l'opération est de l'ordre de 90 %.

Ces cristaux ont pour formule :



d'après l'analyse ci-dessous :

	% NH_4	% Al	% C_2O_4
calculé	14,18	7,03	69,25
trouvé	14,13	7,00	69,16

L'examen radiocristallographique révèle, d'autre part, un réseau très bien formé mais de faible symétrie comme en témoigne le grand nombre de raies difficiles à indexer. Le trioxalato-aluminate (III) d'ammonium est stable à l'air indéfiniment. Il est, par ailleurs, très soluble dans l'eau ; par contre, la solution aqueuse subit une hydrolyse à la longue et un peu d'oxyde hydraté d'aluminium précipite.

2-3-2 - Pyrolyse du trioxalato-aluminate (III) d'ammonium

La pyrolyse des différents oxalates complexes n'a fait l'objet, jusqu'à présent, que de travaux très anciens (ROSENHEIM).

Il importait donc de soumettre le trioxalato-aluminate (III) à des essais de thermolyse en diverses atmosphères ainsi que sous vide.

2-3-2-1 - Pyrolyse en atmosphère ordinaire

La thermogravimétrie du sel $(\text{NH}_4)_3 \text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ est représentée sur la figure 11. La décomposition s'effectue selon les étapes suivantes :

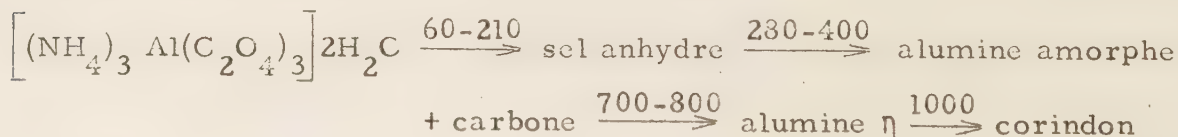
- Entre 60 et 210°C le départ des deux molécules d'eau conduit au sel anhydre.
- La décomposition, lente à 250°C, plus rapide entre 300 et 400°C, conduit à un résidu, de couleur marron-noir et dénué de toute organisation cristalline. L'échantillon a subi alors 98,8 % de sa perte de poids totale.
- Entre 700 et 800°C, le résidu devient blanc tout en diminuant légèrement de poids. L'analyse radiocristallographique montre que l'on a affaire à de l'alumine η mal organisée, qui se transforme à 1000°C en alumine α (voir figure 12).

Il semble donc, d'après ces observations que le produit noir résultant de la décomposition à 400°C du sel trioxalique $(\text{NH}_4)_3 \text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, serait constitué par un mélange d'alumine amorphe et de carbone provenant probablement de la réaction de dismutation de l'oxyde de carbone dégagé lors de la pyrolyse :



Il faut noter que la teneur en carbone du résidu de thermolyse à 500°C, est extrêmement variable et dépend pour une grande part, des conditions expérimentales (vitesse d'élimination du gaz résultant de la pyrolyse notamment).

On peut donc résumer ainsi le mécanisme de décomposition à l'air du trioxalato-aluminate (III) d'ammonium :



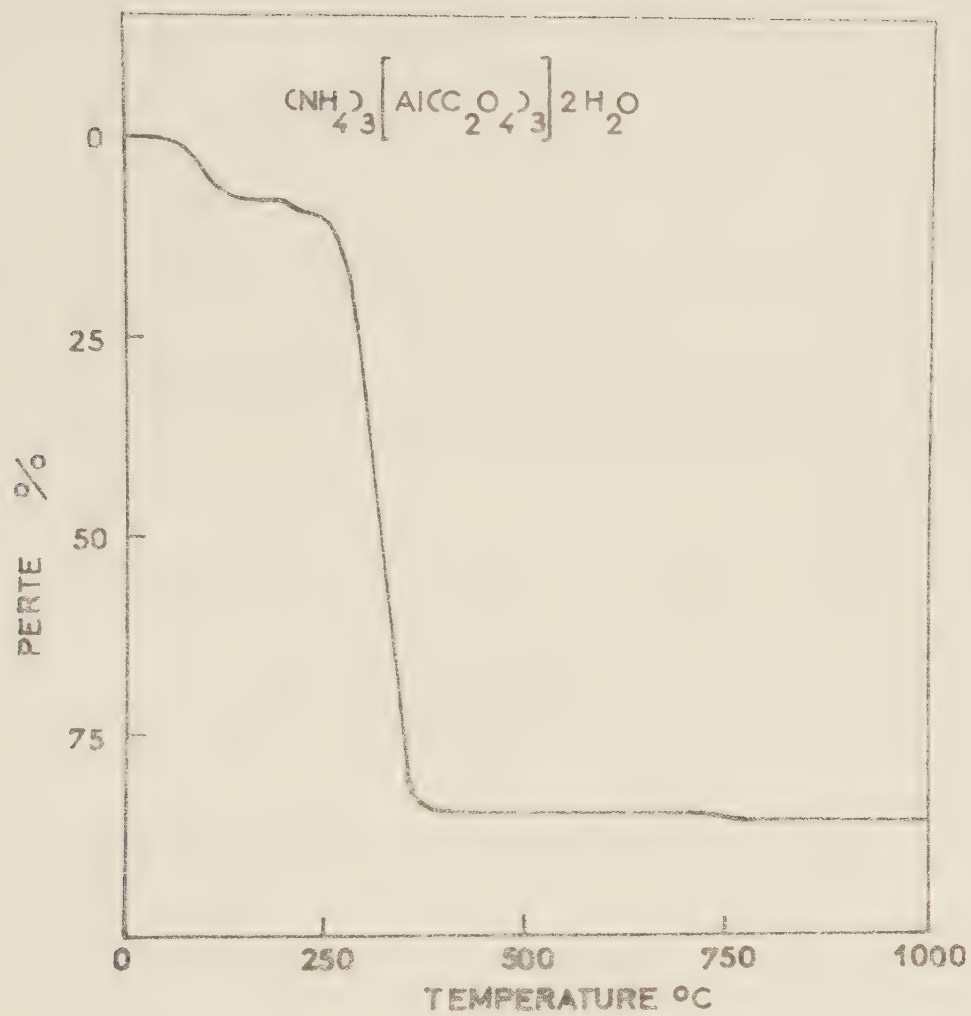


Figure 11

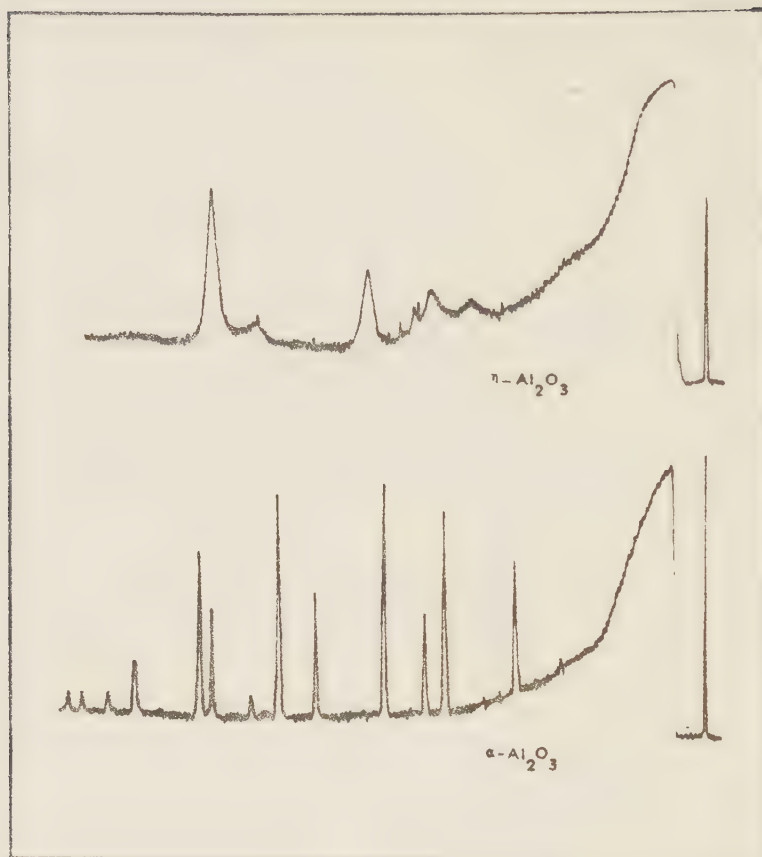


Figure 12

2-3-2-2 - Pyrolyse en atmosphère réductrice et sous vide

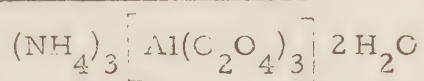
Quelles que soient les conditions de pyrolyse, on ne peut éviter, ici encore, le dépôt de carbone dès 500°C.

La décomposition effectuée sous courant d'hydrogène conduit à un résidu noir, constitué par mélange de carbone en proportions variables d'un essai à l'autre, et d'alumine amorphe jusqu'à 950°C, se transformant en alumine η stable encore à 1200°C.

En opérant la thermolyse sous un bon vide, avec une vitesse de pompage suffisamment grande pour éliminer rapidement le gaz

carbonique dégagé et éviter son craking sur l'oxyde amorphe obtenu, on pouvait espérer parvenir à un résidu exempt de carbone. En fait, il n'en est rien ; la thermolyse conduit invariablement à basse température, à une alumine dépourvue de toute organisation cristalline mais toujours souillée de quantités plus ou moins importantes de carbone.

Les surfaces spécifiques des résidus de pyrolyse du sel :



effectuée à l'air à différentes températures, se sont révélées en général faibles.

Température Calcination	Surface spécifique m^2 / g
500° C	5
700° C	10
800° C	6
1000° C	4
Durée de calcination : 1 heure	

CHAPITRE VII



OXYDES MIXTES

Dans le précédent chapitre, nous avons montré comment des oxydes simples de vanadium, de chrome et d'aluminium pouvaient être obtenus aisément par pyrolyse de sels organiques simples ou complexes de ces métaux. Examinons maintenant les possibilités d'obtention d'oxydes mixtes par thermolyse, effectuée en atmosphère convenable, d'un sel organique complexe contenant deux métaux différents.

Par oxydes métalliques mixtes, nous entendrons, conformément aux dénominations en usage (94), des phases homogènes caractérisées par des structures cristallines bien définies dans lesquelles des ions métalliques et des ions oxygène s'organisent en un réseau compact selon les exigences des neutralisations de charges des cations et des ions.

Suivant la nature des ions métalliques, leur degré d'oxydation et leur dimension, les types de structure peuvent appartenir aux groupes suivants :

- 1) oxydes mixtes avec structures chlorure de sodium et apparentées tels que ceux du type ABO_2 que forment les métaux alcalins et certains métaux di ou trivalents.
- 2) oxydes mixtes de structure spinelle, tels que ceux du type $A(BO_2)_2$, où A désigne un métal bivalent de la série : Be, Mg, Zn, Cd, Fe, Mn, Co, Ni et B, un métal trivalent de la série : Al, Ga, In, Fe, Co, Cr, V et Mn.
- 3) oxydes mixtes de structure corindon, ABC_3 , tels par exemple, que l'ilménite $FeTiO_3$.
- 4) oxydes mixtes de structure perovskite tels que ceux du type ABC_3 où A et B sont des ions métalliques dont la somme des degrés d'oxydation est égale à 6. C'est-à-dire que l'on y trouve des composés de formule : $A^{3+}B^{3+}O_3$; $A^{2+}B^{4+}O_3$ et $A^{+}B^{5+}O_3$.
- 5) oxydes mixtes de structure fluorine de formule générale $A_2B_2O_7$ (A étant un cation trivalent et B un cation tétravalent) ou de structure rutile ABC_4 (A étant trivalent et B pentavalent) ou de structure scheelite ABO_4 (A étant bivalent, B hexavalent).

Le présent travail sera limité à l'examen des deux premières catégories d'oxydes métalliques mixtes, en particulier ceux que forment les sesquioxides de vanadium, chrome et aluminium avec les oxydes de magnésium, lithium et sodium.

1 - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

1-1 - CARACTERISTIQUES DES OXYDES MIXTES ETUDIES

1-1-1 - Oxydes mixtes à base de magnésium

Les différents systèmes binaires formés entre la magnésie et les sesquioxides de vanadium (95), de chrome (96) et d'aluminium (97) ont été principalement étudiés par analyse thermique et radiocristallographique ; l'existence du composé unique $\text{MgO-M}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{V}^{\text{III}}$, Al^{III} et Cr^{III}) est unanimement reconnue.

Les cristallographes attribuent à ces composés une structure cubique du type "spinel", où les ions divalents (Mg^{2+}) et les ions trivalents (Cr^{3+} , Al^{3+} et V^{3+}) se répartissent entre les sites octaédriques et tétraédriques offerts par l'empilement compact des gros ions oxygène. La dimension de la maille est voisine de 8 Å comme nous le voyons dans le tableau ci-dessous :

Oxyde Mixte	MgV_2O_4	MgCr_2O_4	MgAl_2O_4
Dimension de la maille en Å	8,39	8,33	8,08

Le domaine d'homogénéité de ces phases est très étroit ; par ailleurs, la solubilité de la magnésie ou du sesquioxide dans l'oxyde mixte peut être considérée comme nulle jusqu'à 1000°C.

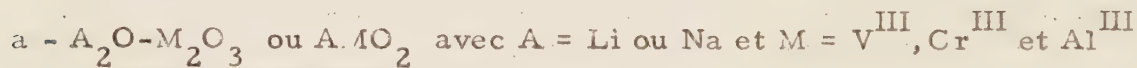
Ces oxydes sont, en général, très stables thermiquement et leur point de fusion élevé (1500-2000°C) leur confère un caractère

réfractaire. Seul, le vanadate (III) de magnésium, MgV_2O_4 , chauffé à l'air, s'oxyde, dès $500^\circ C$, en métavanadate (V) selon la réaction :



1-1-2 - Oxydes mixtes à base de lithium et sodium

Plusieurs combinaisons formées à partir des sesquioxydes de vanadium, chrome et aluminium et d'oxydes de sodium et de lithium sont signalées dans la littérature ; elles présentent de grandes analogies avec les ferrites, beaucoup plus étudiées et mieux connues. A l'heure actuelle, on peut envisager deux types d'oxydes mixtes dans la série des métaux que nous avons retenus :



Dans une courte communication, RUDORFF (98) décrit les chromates (III) et vanadates (III) de lithium et de sodium, qui cristallisent dans le système hexagonal, comme le ferrite de sodium $NaFeO_2$.

A la suite de travaux plus nombreux, l'existence des aluminates alcalins sous plusieurs formes allotropiques est bien établie ; la nature et le domaine d'existence de ces phases sont, par contre, plus controversées.

Selon BELETSKII et SASKONC V (99), l'aluminate de sodium, $NaAlO_2$, existerait sous deux formes allotropiques ; l'une, stable à basse température serait quadratique, l'autre, stable à haute température serait cubique. D'après THERY, LEJUS, BRIANCON et COLLONGUES (100) la variété allotropique stable à basse température, $\beta NaAlO_2$, serait orthorhombique et se transformerait reversiblement à $470^\circ C$ en forme stable à haute température, $\gamma NaAlO_2$, quadratique ; ces deux variétés seraient isomorphes des formes β et γ du ferrite $NaFeO_2$.

DEBRAY et HARDY (101) ne mentionnent qu'une forme cristalline de l'aluminate de lithium, $LiAlO_2$, pour laquelle les raies

du spectre DEBYE et SCHERRER correspondent à celles d'un système cubique centré. La variété cristalline, T-LiAlO₂, obtenue par LEHMANN et HESSELBARTH (102), se transformerait irréversiblement et lentement à 600°C en variété, H-LiAlO₂ déjà signalée (101) ; selon ces auteurs, la relation structurale, T-LiAlO₂ $\longrightarrow$ H-LiAlO₂, serait voisine de celle existant entre les ferrites de sodium, α -NaFeO₂ et β -NaFeO₂. Pour LEJUS et COLLONGUES (103) le passage de la forme stable à basse température, α -LiAlO₂ (rhomboédrique) à la forme stable à haute température, γ -LiAlO₂ (quadratique) aurait lieu à 900°C.

b - A₂O-5M₂O₃ ou AM₅O₈ avec A = Li ou Na et M = V^{III}, Cr^{III} et Al^{III}

Dans cette série, seuls le chromate (III) de lithium LiCr₅O₈ (104) et l'aluminate (III) de lithium et de sodium LiAl₅O₈ (105) et NaAl₅O₈ (106) sont connus. La structure cristalline serait simple (cubique) pour LiCr₅O₈ (104) et LiAl₅O₈ (101) (103) mais plus complexe (hexagonal) pour NaAl₅O₈ (106).

1-2 - OBTENTION DES OXYDES MIXTES

Malgré leur apparente diversité, les méthodes d'obtention que signale la littérature pour les différents oxydes mixtes se ramènent finalement aux deux catégories suivantes :

1-2-1 - Réaction entre oxydes

La voie la plus classique, pratiquée par la majorité des auteurs, pour obtenir un oxyde mixte, consiste à faire réagir deux oxydes en proportions stoechiométriques selon la réaction :



Il est bien évident que cette réaction entre phases solides aura son allure, sa vitesse et par suite son degré d'avancement réglés par le phénomène de diffusion dépendant eux-mêmes de la température et de nombreux autres facteurs. Diverses précautions, quelques artifices aujourd'hui très classiques, peuvent faciliter ces opérations délicates.

L'opération est généralement effectuée sur un mélange très intime des poudres d'oxydes dont la granulométrie aura été sévèrement contrôlée (broyages et tamisages). On préconise souvent aussi l'emploi de flux (acide borique, fluorures) ou un excès d'un des réactifs, mais, ceci implique que, dans une opération finale, ces derniers puissent être éliminés par volatilisation, par exemple.

On peut aussi améliorer les vitesses de réaction par une cohésion plus intime des grains devant réagir qu'on obtient par pastillage ou compression du mélange des poudres.

Généralement, la réaction est conduite à des températures voisines de 1500°C pendant des périodes prolongées variant de quelques heures à quelques semaines ; il est inutile d'insister sur les nombreux problèmes technologiques à résoudre à propos de tels chauffages : attaques du creuset, des réfractaires, volatilisation possible des réactifs, réalisation de l'atmosphère inerte dans ces conditions.

Le tableau XIII, dans lequel sont résumées les conditions d'obtention des vanadate (III), chromate (III) et aluminat (III) de magnésium, illustre bien les difficultés auxquelles se heurtent l'obtention de ces oxydes mixtes par réaction directe des oxydes simples.

TABLEAU XIII

Oxyde mixte	Temp. début réaction	Temp. de réaction	Temps de réaction	Forme échantillon	Référence
MgV_2O_4	800°C	900°C	48 h	Produit pulvérulent	RUDORFF (95)
$MgCr_2O_4$	700°C	1100°C	20 h	Produit pastillé	BIELANSKI (107)
$MgAl_2O_4$	900°C	1300°C	20 h	Produit pastillé rendt : 80 %	HLAVAC (108)

Une étude récente (108) de la vitesse de formation du spinelle MgAl_2O_4 fait ressortir de façon particulièrement nette la lenteur avec laquelle la magnésie MgO se combine avec l'alumine ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Les courbes rendant compte de cette cinétique sont reproduites sur la figure 13.

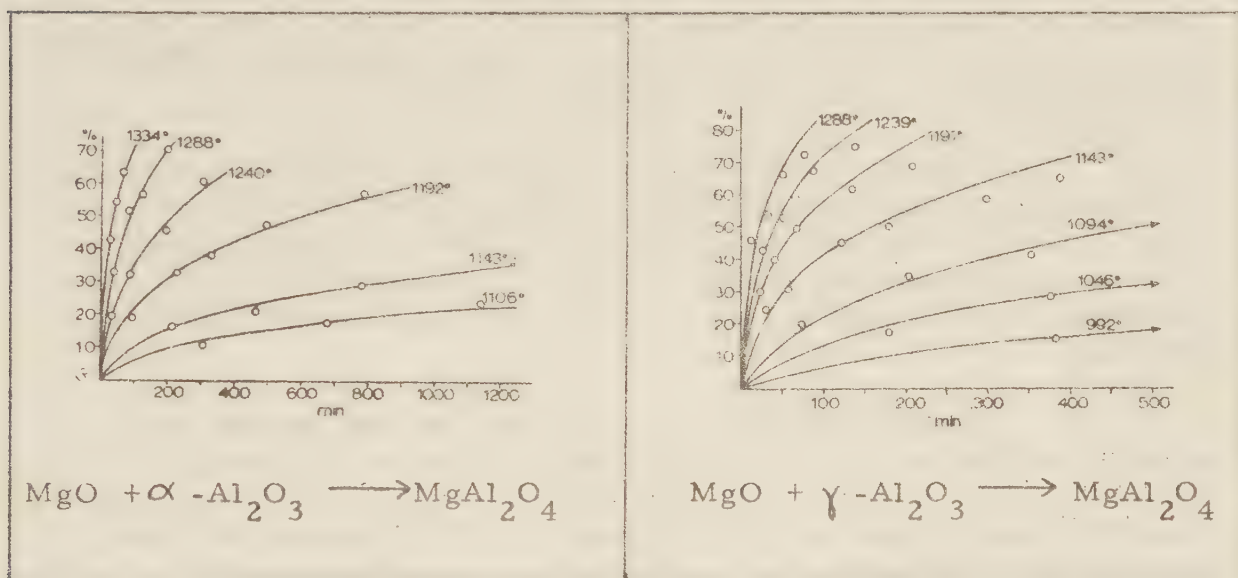
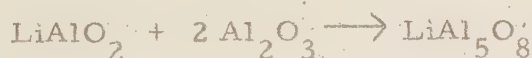


Figure 13

Toutefois, grâce au caractère nettement basique des oxydes ou carbonates alcalins, les oxydes mixtes correspondants se forment plus aisément. Par exemple, les carbonates de lithium et de sodium commencent à réagir à 500°C avec l'alumine (102) ; cependant, il faut effectuer la réaction entre 700 et 1000°C pendant quelques heures si l'on veut former complètement l'aluminate (III) de sodium ou de lithium (102) (100) : LiAlO_2 ou NaAlO_2 . Les penta-aluminates (III) de sodium et de lithium, NaAl_5O_8 et LiAl_5O_8 se préparent encore plus difficilement au-dessus de 1000°C, suivant l'équation réactionnelle :



1-2-2 - Méthodes diverses

Certaines méthodes d'obtention pouvant s'appliquer aux oxydes mixtes précédents se ramènent, en fait, comme nous allons le voir, à faire encore réagir deux solides entre eux.

La calcination à des températures voisines de 1000°C d'oxydes hydratés de deux métaux coprécipités en proportions convenables conduit souvent à un oxyde mixte ; LEJUS et COLLONGUES (109) ont ainsi obtenu le spinelle de magnésium MgAl_2O_4 .

Bien que séduisante, cette technique n'est pas sans inconvénients. L'oxyde hydraté doit être suffisamment insoluble et stable ; ce n'est donc pas le cas des métaux alcalins correspondant à des bases très solubles ; dans le cas du vanadium trivalent, très réducteur en milieu alcalin, on ne peut envisager l'existence de tel composé.

D'autre part, les gels obtenus, très adsorbants, sont souvent souillés par les ions de la solution-mère que des lavages nombreux n'éliminent que très incomplètement ; c'est la raison pour laquelle l'ammoniaque est très utilisée, les sels d'ammonium étant chassés par calcination. La coprécipitation, souvent incomplète, conduit à un oxyde mixte impur ; en effet, la solubilité de l'oxyde hydraté de magnésium en milieu ammoniacal ne peut être tenue pour négligeable. Enfin, lorsqu'on chauffe les hydroxydes coprécipités, l'eau s'élimine graduellement mais les oxydes anhydres ne sont obtenus qu'à des températures relativement élevées (1000°C est quelquefois nécessaire) ; comme l'eau favorise en général la cristallisation à ces températures, ce sont des phases solides très bien cristallisées qu'il faut ensuite faire réagir entre elles pour obtenir les oxydes mixtes, ce qui fait perdre, en partie, les avantages de la coprécipitation.

Récemment, WHIPPLE (110) a préparé un chromite stoechiométrique de magnésium en calcinant à 1100°C un "chromite précurseur" correspondant à un chromate double de magnésium et d'ammonium : $(\text{NH}_4)_2 \text{Mg} (\text{CrO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ou à un bichromate de magnésium, $\text{MgCr}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Selon cet auteur, la thermolyse du "chromite précurseur", composé cristallisé contenant les deux métaux dans un rapport

convenable conduit à un mélange des oxydes MgO et Cr_2O_3 qui sont finement divisés et intimement mélangés ; la formation du chromite aurait lieu, de ce fait, à une température inférieure à 1200°C . Cette méthode reste limitée au cas où les deux métaux peuvent former une combinaison du type "chromite précurseur", condition irréalisable dans le cas du vanadium et de l'aluminium.

Dans les nombreux mémoires qu'ils ont suscités, les oxydes mixtes ont finalement toujours été préparés par des réactions de voie sèche, mettant en oeuvre des moyens souvent laborieux et conduisant invariablement à des combinaisons très bien cristallisées. A la suite des résultats exposés au chapitre II, il nous était apparu intéressant d'essayer de préparer ces oxydes mixtes par pyrolyse de sels organiques appropriés. Les quelques allusions que nous avons pu trouver à ce sujet dans la littérature laissaient la question pratiquement entière.

2 - PARTIE EXPERIMENTALE

2-1 - SPINELLES DE MAGNESIUM

2-1-1 - Recherches préliminaires

Nous avons montré, dans le chapitre précédent, que la pyrolyse du formiate de vanadyle, des composés trioxaliques de chrome (III) et d'aluminium (III) conduisait, à des températures voisines de 500°C, à des oxydes souvent amorphes et mal cristallisés. De tels oxydes seraient-ils capables de réagir facilement avec de la magnésie, elle-même mal organisée, provenant de la décomposition d'un de ses sels organiques ?

Nous avons donc soumis à l'évaporation une solution aqueuse de formiate de vanadyle et de formiate de magnésium correspondant à la composition 1 Mg : 2 V, et obtenu ainsi des cristaux de formiates intimement mélangés. Ces derniers, soumis à une thermolyse à 500°C, sous courant d'hydrogène, conduisent à un résidu où l'analyse cristallographique ne révèle que de la magnésie MgO et du sesquioxyde V_2O_3 . On peut ensuite faire apparaître le spinelle MgV_2O_4

en chauffant ce mélange à plus haute température dans les conditions déjà signalées par RUDORFF (95).

L'alumine, provenant de la décomposition du trioxalate aluminate (III) d'ammonium $(\text{NH}_4)_3 \text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, restant amorphe jusqu'à 700-800°C, sa combinaison avec la magnésie paraissait plus aisée. En fait, ici encore, c'est la magnésie, l'alumine et très peu de spinelle qui apparaissent comme résidu de thermolyse, entre 800 et 1000°C, d'un mélange intime des oxalates : $(\text{NH}_4)_3 \text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ces observations que nous avons confirmées dans bien d'autres cas, démontrent qu'un oxyde mixte ne peut, en général, être obtenu directement par décomposition d'un mélange, si intime soit-il, de sels organiques métalliques. L'analyse thermogravimétrique effectuée sur de tels mélanges permet d'ailleurs de distinguer deux étapes correspondant à la formation successive des deux oxydes : la magnésie provenant de la décomposition de son formiate ou de son oxalate se forme à 450°C avant l'alumine (800°C) et après le sesquioxyde de vanadium (300°C).

Cette conclusion nous amenait donc tout naturellement à penser que la meilleure voie d'obtention d'un oxyde mixte serait de former celui-ci directement au cours de la pyrolyse d'un complexe mixte contenant, dans sa structure cristalline même, les cations dans le rapport convenable. S'il est en effet possible d'isoler, à l'état d'individualité cristalline définie, un tel complexe mixte, sa pyrolyse qui, à la différence de celle d'un mélange de complexes, s'effectuera suivant une courbe thermogravimétrique propre à ce mixte, aura des chances de conduire immédiatement et à basse température à l'oxyde mixte anhydre à l'exclusion d'oxydes simples qui ne sont ensuite susceptibles de réagir entre eux qu'à plus haute température. C'est effectivement ce que l'expérience a confirmé ainsi que nous allons le démontrer dans les paragraphes qui suivent.

Il nous faut cependant bien insister ici sur l'importance que revêt la notion de complexe mixte que nous rencontrerons tout au long de notre travail, qu'il s'agisse d'obtenir des composés définis ou des solutions solides d'oxydes. Il semble que certains auteurs en aient déjà eu l'intuition puisqu'en relève dans des articles ou des brevets, la préparation de ferrites, par exemple à partir d'oxalates, formiates, acétates, "mixtes" de différents métaux. Malheureusement, ces produits n'étaient pas des "complexes mixtes", mais des mélanges de diverses individualités cristallines qui, se

décomposant à la pyrolyse chacune pour son propre compte conduisaient à un mélange d'oxydes qu'il fallait ensuite porter à 1000°C, par exemple, pour obtenir les combinaisons cherchées.

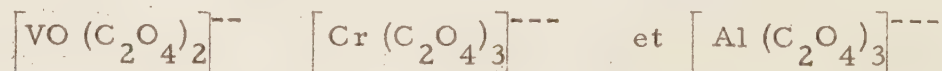
Les complexes mixtes que nous avons nous-mêmes utilisés comme produits de départ ont été bien souvent des produits nouveaux dont nous avons mis au point la préparation en nous inspirant généralement des méthodes utilisées pour fabriquer les complexes simples dont ils se rapprochaient.

2-1-2 - Obtention des complexes organiques

Ayant déjà signalé, par ailleurs, les avantages présentés par les complexes oxalato-métalliques, il était tout naturel de songer à faire encore appel à eux pour obtenir nos oxydes mixtes.

La littérature pourtant copieuse sur les complexes oxaliques, ne signale aucun oxalate dans la composition duquel le magnésium d'une part, et le vanadium, le chrome ou l'aluminium d'autre part, sont dans un rapport correspondant à celui du spinelle. Seul, WERNER mentionne un complexe : $\text{Mg}[(\text{H}_2\text{O})_2 \text{Cr} (\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2$ dont l'existence reste à confirmer.

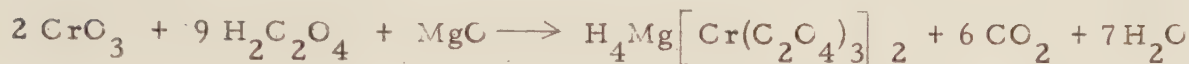
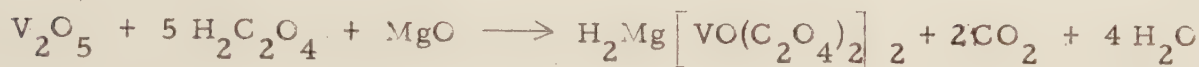
D'autre part, nous avons pu vérifier que beaucoup, parmi les très nombreux complexes oxaliques du chrome, sont détruits en présence de sel de magnésium par précipitation d'oxalate de magnésium. Il importait donc de s'adresser aux complexes les plus stables :



dont l'acide correspondant est connu dans le cas du chrome (85) :

$\text{H}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. En salifiant partiellement de tels acides par de la magnésie en proportions convenables, nous sommes parvenus à obtenir des oxalato-complexes acides de magnésium stables en solution aqueuse et à l'état solide.

Décrivons brièvement la préparation de tels composés basée sur les équations réactionnelles suivantes :



On commence par préparer une solution aqueuse des acides complexes par réaction en quantités calculées d'acide oxalique et d'anhydride vanadique, ou d'acide chromique ou d'aluminium ; on neutralise ensuite partiellement par une quantité convenable de magnésie calcinée. La solution ainsi obtenue, conduit, par évaporation sous vide, à des cristaux dont les compositions, déterminées par analyses chimiques, sont les suivantes :

		% Mg	% V	
$\text{H}_2\text{Mg} \left[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \right]_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	théorie	3,78	15,85	cristaux
	trouvé	3,80	15,80	bleus
		% Mg	% Cr	
$\text{H}_4\text{Mg} \left[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \right]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	théorie	2,78	11,90	cristaux
	trouvé	2,76	11,97	rose-lilas
		% Mg	% Al	
$\text{H}_4\text{Mg} \left[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \right]_2 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$	théorie	2,77	6,14	cristaux
	trouvé	2,80	6,08	blancs

On notera que dans les spectres de diffraction X de ces composés, il n'apparaît jamais de raies propres à l'acide oxalique.

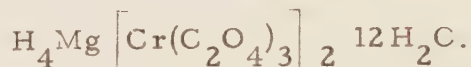
2-1-3 - Pyrolyse des complexes organiques

Les courbes thermogravimétriques effectuées dans l'air pour ces trois sels complexes et représentés sur la figure 14, présentent une allure identique. Dès 50°C, une première perte de poids correspond, jusqu'à 200°C, à un départ d'eau et d'acide oxalique ; entre 200 et 300°C, la décomposition subit un certain ralentissement ; à partir de 300°C jusqu'à 500°C, la destruction des derniers restes oxalates provoque une deuxième perte de poids.

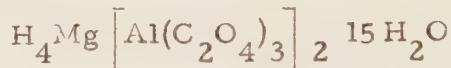
Le sel de vanadium $\text{H}_2\text{Mg}[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, par décomposition à l'air à 500°C, conduit au métavanadate de magnésium $\text{Mg}(\text{VO}_3)_2$ coloré en jaune et bien cristallisé.

Si, par contre, la thermolyse est effectuée en atmosphère réductrice (hydrogène), le résidu noir obtenu à 500°C est constitué par du vanadite de magnésium MgV_2O_4 dont l'existence est confirmée par analyse chimique et radio cristallographique.

Le chromite de magnésium MgCrO_4 représente à 500°C le produit final de décomposition à l'air du sel de chrome :



Le résidu de pyrolyse à 500°C du sel d'aluminium :



se révèle à l'examen aux rayons X dénué de toute organisation cristalline ; les traces de carbone auxquelles sa couleur marron peut être attribuée sont oxydées à 750°C, température à laquelle apparaissent les raies du spinelle MgAl_2O_4 .

Les oxydes mixtes sont ainsi obtenus à des températures très basses (500°C pour MgV_2O_4 et MgCr_2O_4 , 750°C pour MgAl_2O_4) ; dans aucun travail antérieur il n'a été signalé la possibilité d'une formation complète de tels oxydes aussi facilement et à des températures de cet ordre. Les diagrammes de diffraction X effectués sur ces produits préparés dans de telles conditions révèlent la présence, à l'exclusion de toute autre, de raies très larges correspondant à celles de l'oxyde mixte ; ce fait remarquable prouve bien que ce composé se forme directement et

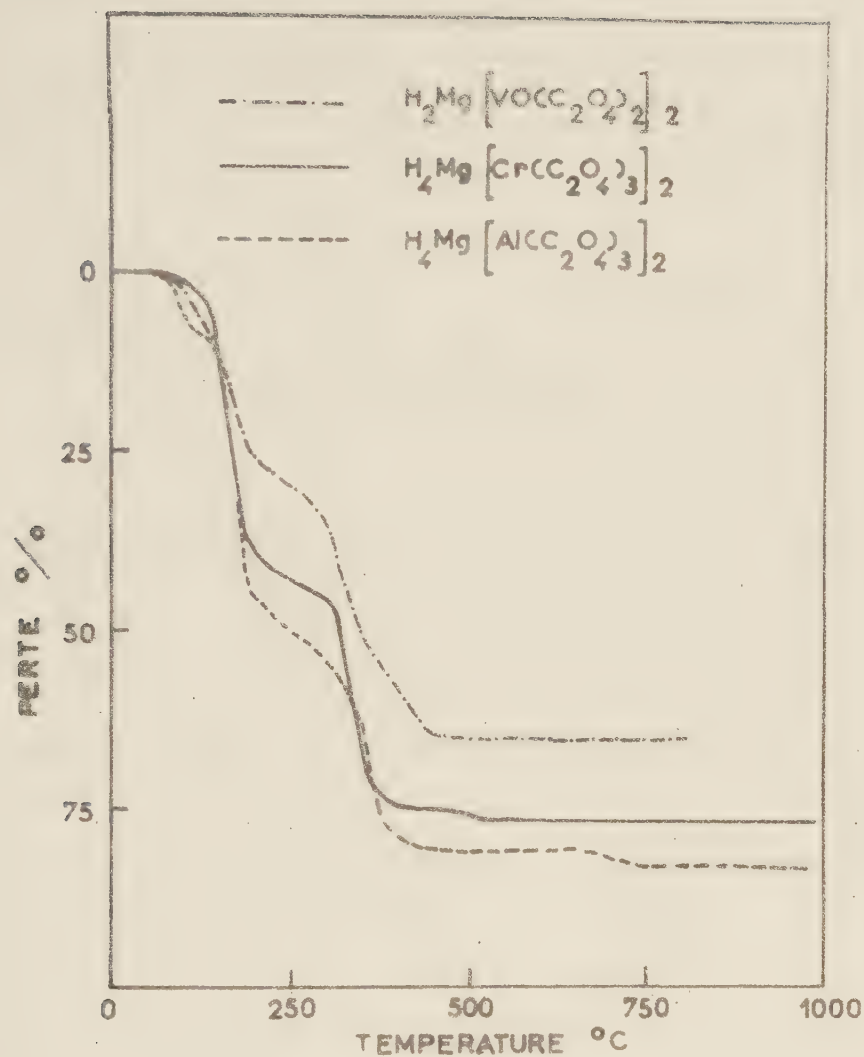


Figure 14

dans un état de très grande finesse cristalline. Ces oxydes ainsi obtenus, recuits à des températures ne dépassant pas 1000°C, deviennent alors des phases bien cristallisées présentant un spectre DEBYE et SCHERRER à raies très fines.

Afin d'illustrer ces conclusions, nous rassemblons sur la figure 15 les enregistrements photométriques des diagrammes de poudre présentés par les trois oxydes mixtes obtenus dans ces conditions. L'amélioration très nette de la cristallisation du produit se traduit par un amincissement des raies de diffraction. Dans le tableau XIV, sont consignés les résultats de nos analyses effectuées principalement par radiocristallographie sur les oxydes obtenus.

TABLEAU XIV

ANALYSE RADICCRISTALLOGRAPHIQUE											
MgV ₂ O ₄				MgCr ₂ O ₄				MgAl ₂ O ₄			
Raies obs.		Raies litt.		Raies obs.		Raies litt.		Raies obs.		Raies litt.	
dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I
4,854	m	4,858	m	4,837	m	4,813	65	4,65	f	4,67	4
				2,951	f	2,945	13	2,852	m	2,858	40
2,960	f	2,975	f	2,516	F	2,512	100	2,433	F	2,436	100
2,529	F	2,534	F	2,408	f	2,406	12	2,322	f	2,333	3
2,097	F	2,100	F	2,084	m	2,083	56	2,017	m	2,021	58
				1,913	f	1,912	5	1,646	f	1,649	10
				1,700	f	1,701	2	1,552	m	1,555	45
								1,425	m	1,429	58

ANALYSE CHIMIQUE	
MgV ₂ O ₄	Gain de poids - % th. 16,85
	% tr. 16,8

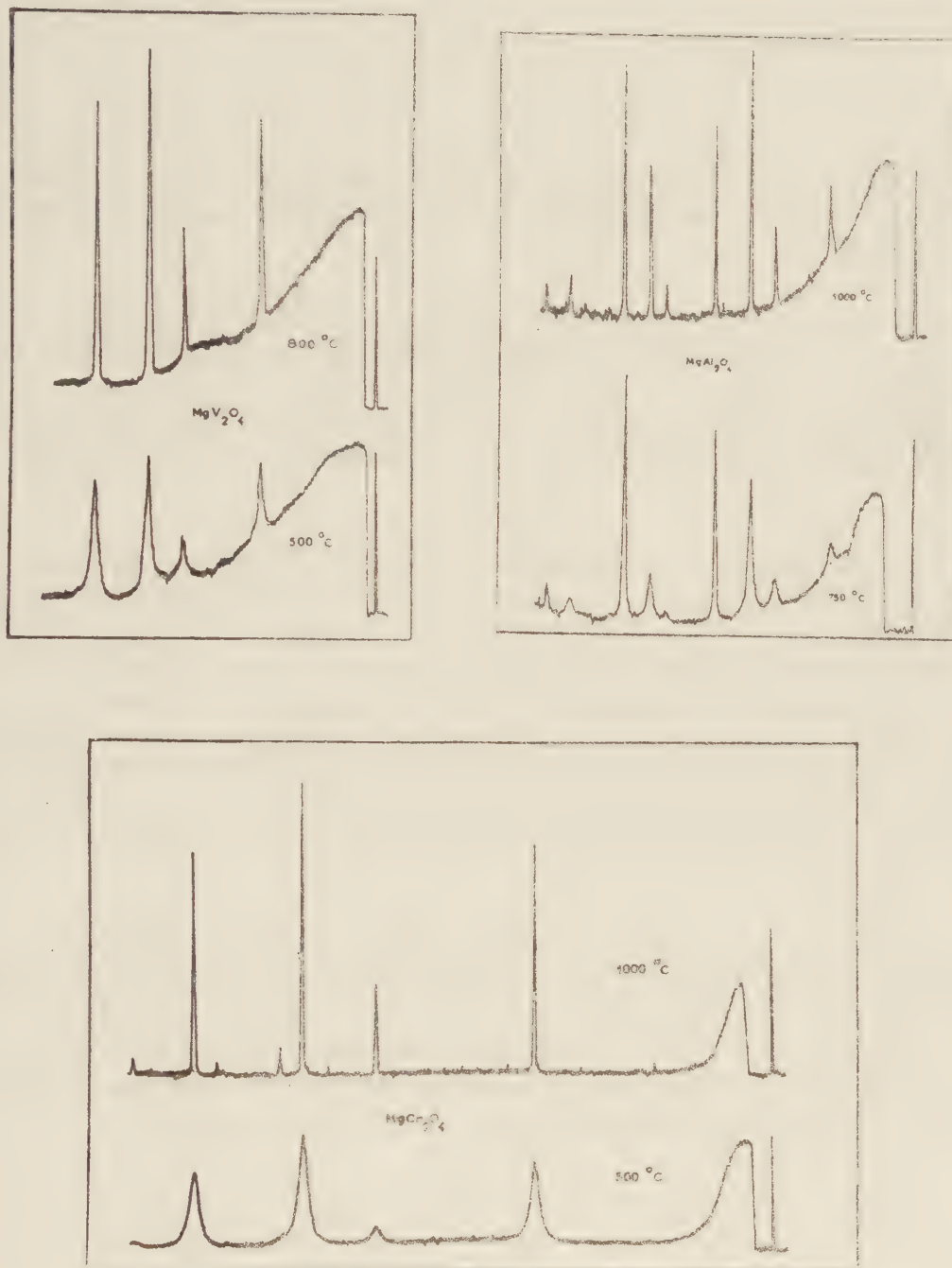


Figure 15

2-1-4 - Propriétés

La nouveauté de la méthode de préparation des oxydes mixtes étudiés confère aux phases obtenues des propriétés intéressantes qui méritent d'être signalées.

Les trois spinelles MgV_2C_4 , MgCr_2C_4 et MgAl_2O_4 peuvent être préparés, nous l'avons déjà vu, à basse température dans un état de très grande finesse cristalline ; il devenait donc possible d'augmenter et de régler à volonté la taille des cristallites par recuit de ces oxydes dans des conditions convenablement choisies : température, temps, atmosphère.

A titre d'exemple, examinons plus spécialement le cas du chromite de magnésium MgCr_2O_4 . Le complexe organique $\text{H}_4\text{Mg}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ est décomposé à l'air à 450°C pendant quatre heures ; le résidu obtenu est recuit en atmosphère ordinaire à 500°C , 600°C , 700°C et 1000°C pendant douze heures et analysé par radiocristallographie après chaque chauffage. Nous rassemblons sur la figure 16 les diagrammes DEBYE et SCHERRER effectués dans des conditions aussi identiques que possible sur ces produits. L'amincissement des raies de diffraction fait apparaître clairement le grossissement continu des cristallites du spinelle entre 500 et 700°C .

La surface spécifique des oxydes examinés, sans atteindre, en général, celles que présentent les solides microporeux, est nettement plus grande dans le cas du composé à grain très fin que dans le cas du composé bien cristallisé. Pour le chromite de magnésium, par exemple, la surface spécifique passe de $35\text{m}^2/\text{g}$ pour le produit recuit douze heures à 500°C , à $5,3\text{m}^2/\text{g}$ pour le produit recuit douze heures à 1000°C .

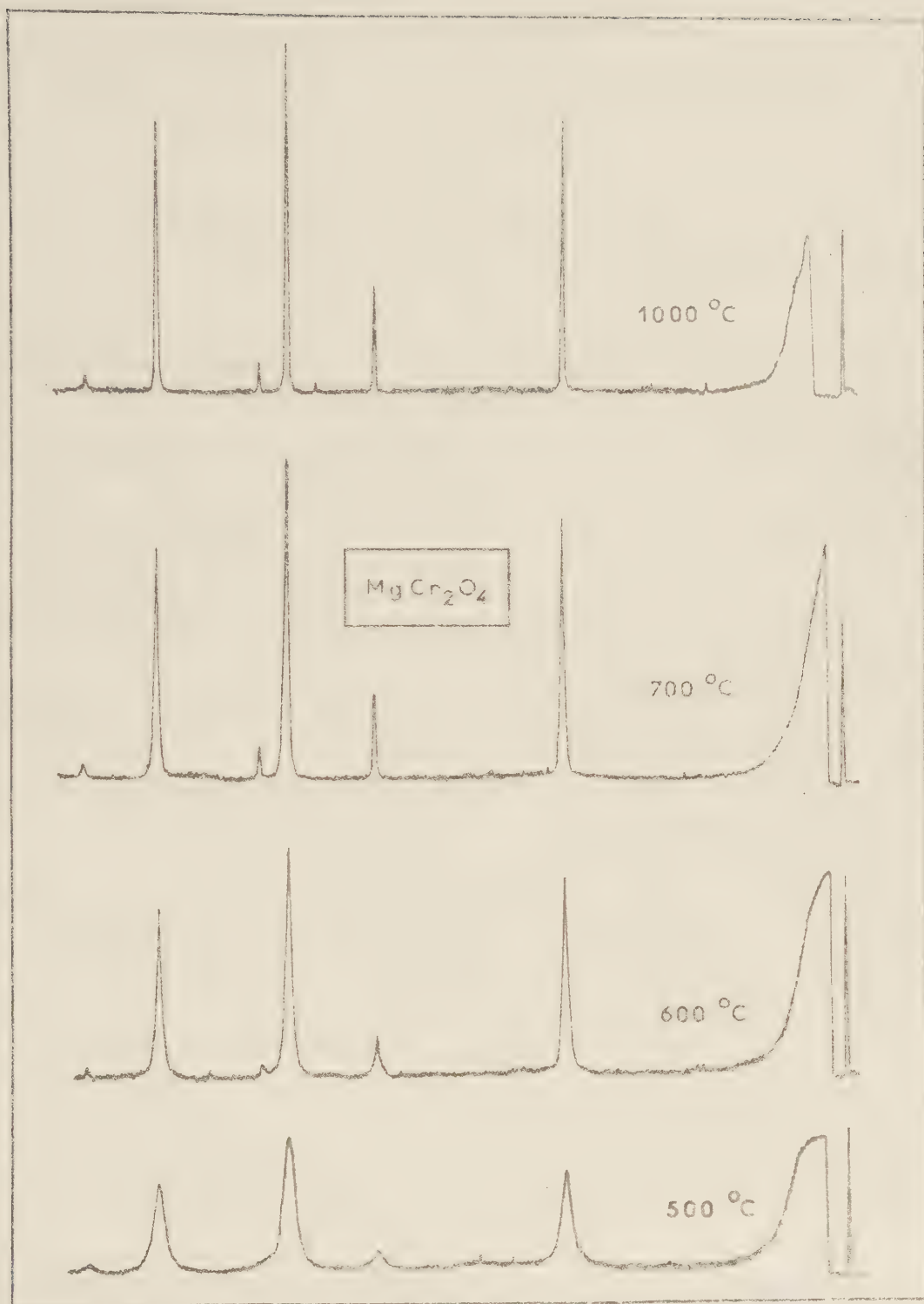
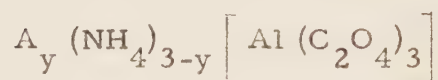


Figure 16

2-2 - OXYDES MIXTES ALCALINS

2-2-1 - Obtention des sels organiques

S'il était encore logique de faire appel aux complexes oxaliques pour préparer les oxydes mixtes comportant des métaux alcalins, il fallait éviter de soumettre directement à la pyrolyse des complexes contenant un excès d'alcalin par rapport à la composition de l'oxyde mixte désiré, car on obtient alors comme d'autres l'ont déjà constaté - (36) - un mélange d'oxyde mixte et de carbonate alcalin. WERNER et ROSENHEIM ayant, dès le début du siècle, mis en évidence l'isomorphisme existant entre différents sels trioxaliques de fer (III), de chrome (III) et aluminium (III), nous avons vu là un moyen de préparer des oxalates complexes pour lesquels le rapport entre le métal alcalin et le métal de transition correspondait à celui d'un oxyde mixte défini. Au cours de notre travail, nous avons vérifié que la substitution de l'ammonium par le sodium ou le lithium dans le dioxalato-vanadate (IV), le trioxalato-chromate (III) et le trioxalato-aluminate (III) d'ammonium était possible en toute proportion. Les formules de tels sels mixtes peuvent s'écrire :

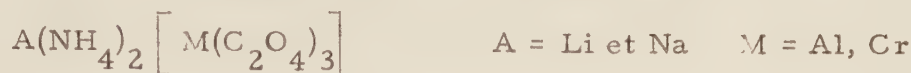


avec $A = Li$ et Na ; x variant de 0 à 2 ; y variant de 0 à 3.

Parmi toute cette gamme de composés, il suffit de choisir celui correspondant au rapport favorable pour obtenir, par thermolyse, les oxydes mixtes :



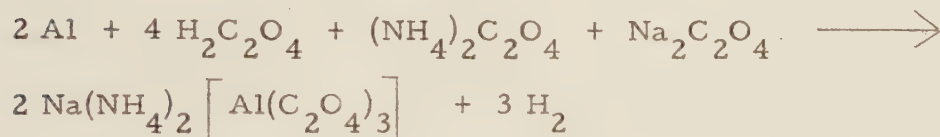
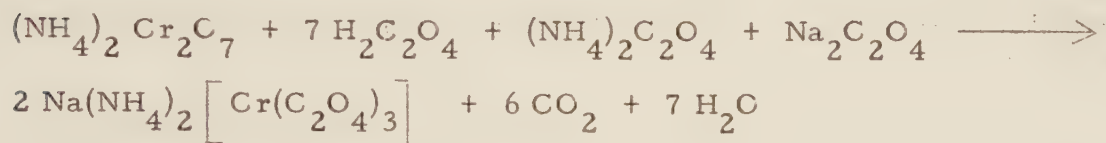
Illustrons la méthode en décrivant plus spécialement la préparation des chromites et aluminates alcalins : Li ou NaCrC_2 ; Li ou NaAlO_2 . Le sel organique de départ à choisir dans ce cas est le suivant :



La syncrystallisation des deux sels simples :



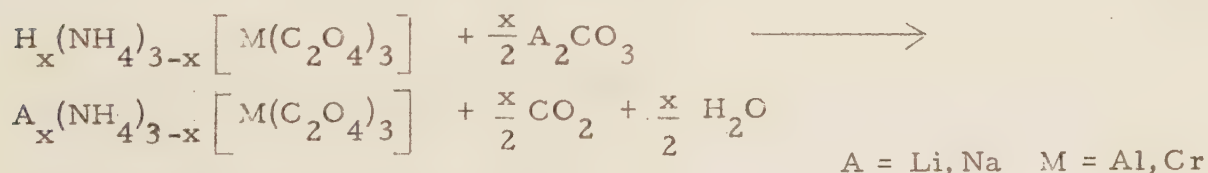
en proportions convenables est une voie possible ; mais un procédé plus rapide consiste à former directement ce composé en faisant cristalliser les solutions résultant des réactions suivantes :



valables aussi dans le cas du lithium.

Nous ne reviendrons pas sur les détails de mode opératoire, très voisin de celui décrit au chapitre précédent, à propos de l'obtention des sels d'ammonium : $(\text{NH}_4)_3 \left[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \right]$ et $(\text{NH}_4)_3 \left[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \right]$. Ces composés mixtes se présentent sous forme de cristaux, verts dans le cas du chrome, blancs dans le cas de l'aluminium, stables à l'air et très solubles dans l'eau ; le nombre de molécules d'eau d'hydratation, variant de deux à trois, dépend des conditions de séchage du produit.

D'une manière beaucoup plus générale, la préparation de toute la gamme des composés organiques mixtes, signalés plus haut, consiste à neutraliser par un carbonate alcalin le complexe oxalique acide d'ammonium du métal envisagé selon la réaction :



valable dans le cas des sels trioxaliques.

2-2-2 - Pyrolyse des sels organiques

Etudions plus spécialement l'obtention des chromate (III) et aluminate (III) alcalins par pyrolyse des trioxalates complexes :



Etant donnée la grande similitude d'allure qui caractérise les courbes thermogravimétriques effectuées à l'air sur de tels composés organiques, nous ne reproduirons sur la figure 17, à titre d'exemple, que celles correspondant aux sels de lithium.

Les différentes étapes de la pyrolyse des trioxalato-aluminates (III) se résument ainsi : le sel organique se deshydrate dès 70°C jusqu'à 200°C, puis se décompose entre 250 et 500°C ; le résidu, obtenu dans ces conditions, coloré en marron par un peu de carbone, se révèle à l'examen aux Rayons X dénué de toute organisation cristalline ; la thermolyse se termine entre 500 et 600°C par une très légère perte de poids aboutissant à un produit blanc correspondant à l'aluminate.

Le sel organique de sodium $Na(NH_4)_2 \left[Al(C_2O_4)_3 \right] \cdot 2H_2O$ donne ainsi naissance à l'aluminate β $NaAlC_2$ dont l'existence est confirmée par analyses chimique et radiocristallographique.

Le sel organique de lithium $Li(NH_4)_2 \left[Al(C_2O_4)_3 \right] \cdot 2H_2O$ conduit, par pyrolyse, à deux variétés allotropiques d'aluminate $LiAlO_2$; le résidu obtenu à 600°C et maintenu douze heures à cette température, correspond à la variété T- $LiAlO_2$, signalée par LEHMANN (102), qui se transforme par chauffage à plus haute température en une deuxième variété γ $LiAlC_2$ mentionnée par DEBRAY (101) et COLLONGUES (100).

La pyrolyse à l'air des trioxalatochromates (III) alcalins présente dans sa phase initiale, de grandes analogies avec celle des trioxalatoaluminates (III) : deshydratation entre 60 et 200°C ; décomposition entre 250 et 400°C.

Le résidu de thermolyse obtenu à 500°C est constitué, dans le cas du sel de lithium $Li(NH_4)_2 \left[Cr(C_2O_4)_3 \right] \cdot 4H_2O$, par du chromate (III) $LiCrO_2$ souillé par un peu de chromate (VI).

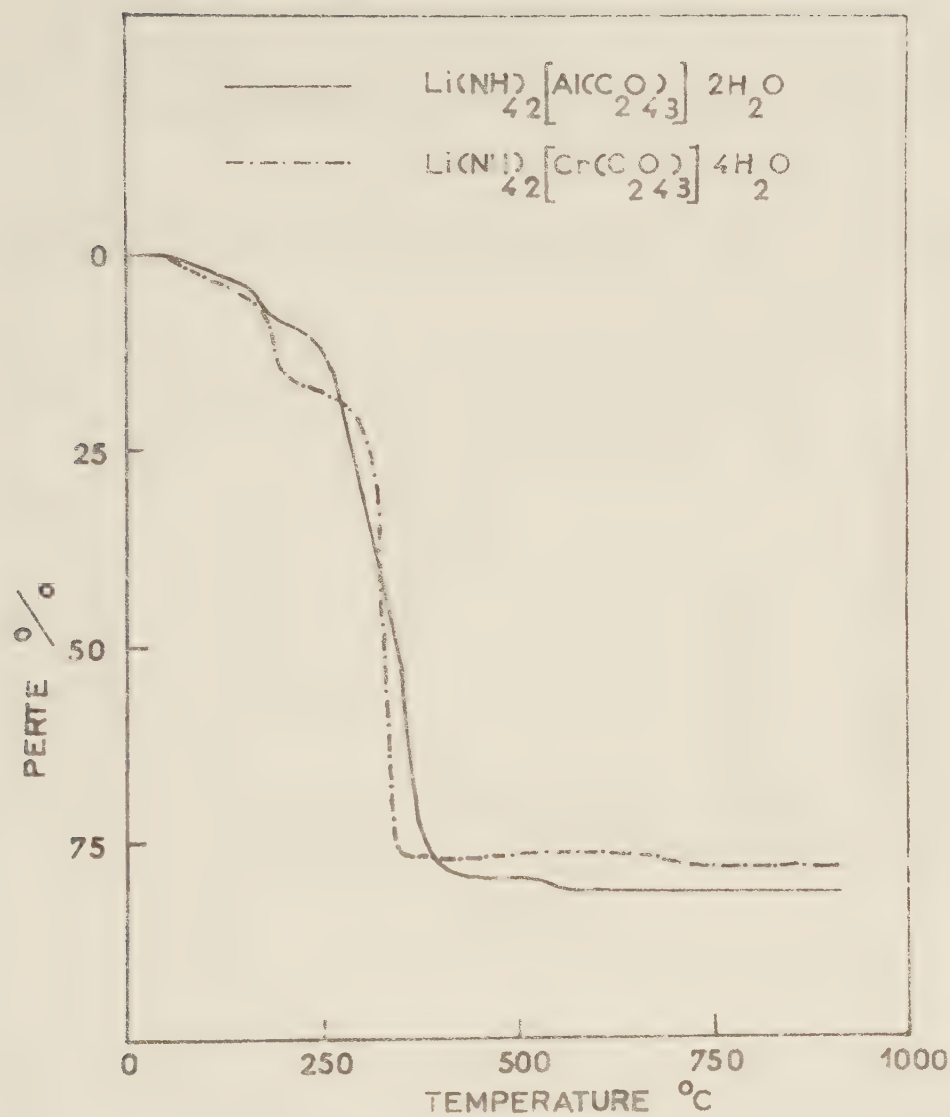


Figure 17

L'enregistrement photométrique du spectre de Rayons X est représenté sur la figure 18 ; par ailleurs, une partie du résidu de couleur vert clair se dissout dans l'eau en donnant une solution de couleur jaune caractéristique des chromates (VI). La courbe thermogravimétrique fait apparaître une légère perte de poids aux environs de 800°C, correspondant à une décomposition du chromate (VI) par perte d'oxygène.

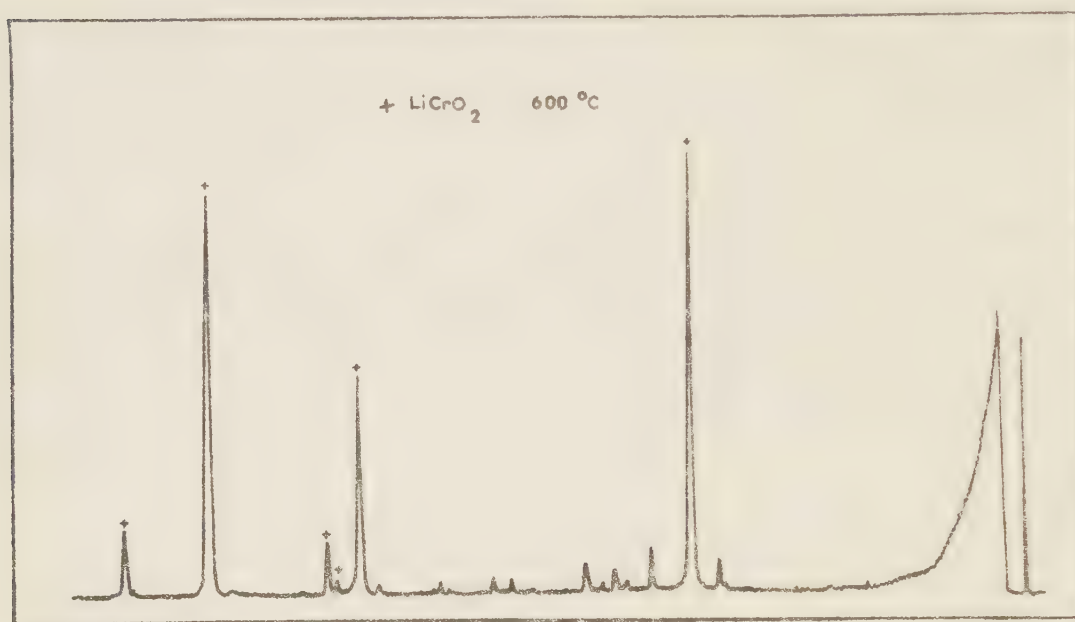
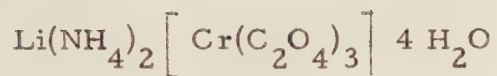


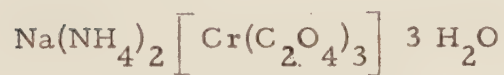
Figure 18

Le sel de sodium $\text{Na}(\text{NH}_4)_2[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, chauffé à l'air jusqu'à 500°C, conduit à un produit vert qui se révèle à l'analyse aux Rayons X être un mélange de sesquioxyde de chrome Cr_2O_3 et de chromate (VI) de sodium Na_2CrO_4 ; le chromite de sodium NaCrO_2 ne se forme donc pas dans ces conditions.

La décomposition à l'air des trioxalato-chromates (III) alcalins étudiés, conduit à une oxydation partielle du chrome, empêchant même, dans le cas du sel de sodium, la formation du chromate (III) correspondant. Si, par contre, la pyrolyse des oxalates complexes :

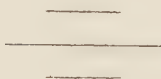


et



est effectuée en atmosphère inerte ou réductrice, le résidu obtenu à 500°C est constitué par du chromate (III) pur finement cristallisé, LiCrO_2 et NaCrO_2 .

C H A P I T R E IV



SOLUTIONS SOLIDES D'OXYDES

La pyrolyse de complexes organiques métalliques conduisant directement à des oxydes mixtes, comme nous l'avons vu au chapitre III, il paraissait logique de tenter d'appliquer une méthode analogue pour préparer des solutions solides d'oxydes.

Par solutions solides d'oxydes métalliques, on désigne les solides, cristallisés ou non, dans lesquels on trouve sous forme de phase homogène un assemblage d'ions oxygène et de plusieurs ions métalliques différents.

Ce qui différencie essentiellement l'oxyde mixte de la solution solide, c'est que, dans le premier, la composition de la phase est déterminée par une stoechiométrie relativement stricte, c'est-à-dire, qu'aux défauts de réseau près qui se traduisent par des écarts de composition relativement faibles, l'oxyde mixte est justiciable d'une composition et, par suite, d'une formule bien déterminée. Dans le cas des solutions solides, au contraire, la composition de la phase peut varier dans des proportions relativement grandes ; pour chaque système de solution solide, il existe un domaine de miscibilité à l'état solide, fonction généralement de la température, qui peut englober toutes les compositions possibles, ou seulement des domaines de composition bien délimités - miscibilité partielle.

Dans le présent chapitre, nous étudions plus spécialement les solutions solides formées par les oxydes simples correspondant aux sesquioxides de vanadium, chrome et aluminium, et, celles formées par les oxydes mixtes correspondant aux spinelles de magnésium.

1 - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

1-1 - CARACTERISTIQUES DES SOLUTIONS SOLIDES D'OXYDES ETUDIES

1-1-1 - Cxydes simples

Les sesquioxides de vanadium, de chrome et d'aluminium cristallisent tous trois dans le système rhomboedrique du type corindon ; ces oxydes, malgré une certaine différence de grosseur existant entre les ions métalliques, sont susceptibles de former des solutions solides. Nous rassemblons dans le tableau XV, les caractéristiques cristallographiques et ioniques de V_2O_3 , Cr_2O_3 et Al_2O_3 .

TABLEAU XV

Rayons ioniques			
Ions	V^{3+}	Cr^{3+}	Al^{3+}
Rayons Å	0,65	0,64	0,57
Paramètres cristallins			
Oxydes	V_2O_3	Cr_2O_3	Al_2O_3
a (Å)	4,94	4,95	4,76
c (Å)	13,95	13,58	13,01
$\frac{c}{a}$	2,826	2,743	2,731

Dans les systèmes binaires V_2O_3 - Cr_2O_3 (111) et Cr_2O_3 - Al_2O_3 (112), la miscibilité est totale à l'état solide. Par contre, la substitution des ions V^{3+} plus volumineux, aux ions Al^{3+} dans le réseau du corindon n'est possible que partiellement. La solubilité de l'alumine dans le sesquioxyde de vanadium s'élèverait à 50 molécules pour cent selon FOEX et MARTINEZ (113) ou 30 molécules pour cent selon RUDORFF et BECKER (111) ; de son côté, le sesquioxyde de vanadium ne pourrait dissoudre que 10 molécules pour cent de corindon selon les premiers auteurs, ou 25 molécules pour cent selon les seconds. Ces divergences, au sujet de l'importance du domaine de non-miscibilité, peuvent s'expliquer par la différence entre les températures auxquelles ces chercheurs ont opéré.

A notre connaissance, le système ternaire V_2O_3 - Cr_2O_3 - Al_2O_3 ne semble pas avoir été étudié.

1-1-2 - Oxydes mixtes

Les différents oxydes mixtes à base de magnésium, MgV_2O_4 , $MgCr_2O_4$ et $MgAl_2O_4$ cristallisent tous trois dans le système cubique du type spinelle, les dimensions de la maille élémentaire présentant une valeur voisine de 3 Å. Cette parenté explique donc logiquement l'existence de cristaux mixtes formés par ces oxydes.

Selon RICHARDSON, BALL et RIGBY (114), l'introduction du vanadium trivalent s'effectuerait plus facilement dans le réseau du chromite de magnésium à la place du chrome trivalent que dans le réseau de l'aluminate de magnésium à la place de l'aluminium trivalent.

La miscibilité complète entre l'aluminate de magnésium $MgAl_2O_4$ et le chromite de magnésium $MgCr_2O_4$ est unanimement reconnue (96) (115) (116) par les céramistes, les cristallographes ou les physico-chimistes s'intéressant à la continuité de variation des propriétés des solutions solides ainsi obtenues.

1-2 - OBTENTION

La méthode classique d'obtention des solutions solides d'oxydes consiste toujours à faire réagir en phase solide les oxydes simples constituants ou éventuellement les carbonates. Ici encore, les difficultés rencontrées lors de la préparation d'oxydes mixtes, par une telle voie, subsistent ; et, de plus, on ne peut plus compter en particulier sur des réactions favorisées par une différence d'acidité ou de basicité entre les oxydes.

Quelques exemples, choisis parmi les produits qui nous intéressent montreront nettement les obstacles que les chercheurs ont dû vaincre en mettant en oeuvre une telle technique.

Les cristaux mixtes formés par les sesquioxydes de vanadium et d'aluminium apparaissent à 1400°C ; pourtant FOEX (113) a dû chauffer à 1800°C, pendant plusieurs heures, le mélange pastillé de ces oxydes afin d'aboutir à une réaction complète.

Le système binaire $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, présentant des propriétés intéressantes notamment du point de vue catalytique, a été beaucoup plus étudié (117) ; cependant, quelle que soit la méthode employée : chauffage du mélange intime d'oxydes ou du coprécipité d'hydroxydes, la solution solide ne se forme qu'à partir de 11400°C.

Dans le spinelle MgAl_2O_4 , la substitution de l'aluminium (III) par le vanadium (III) (114) ou par le chrome (III) (115), commence à 1300°C mais ne devient complète qu'à partir de 1600°C.

Ainsi, malgré les difficultés qu'elle présente lors de sa réalisation, la réaction entre deux solides apparaît être la voie d'obtention généralement suivie par les nombreux chercheurs qui ont étudié les propriétés intéressantes des solutions solides d'oxydes simples ou mixtes. Principalement dans le but d'obtenir ces mêmes solutions solides plus facilement et à des températures plus basses, nous avons soumis à la pyrolyse des complexes organiques de composition appropriée.

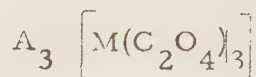
2 - PARTIE EXPERIMENTALE

2-1 - OBTENTION DES COMPLEXES ORGANIQUES

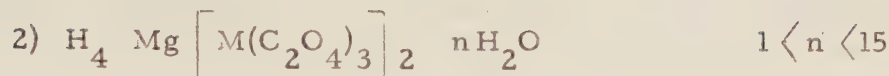
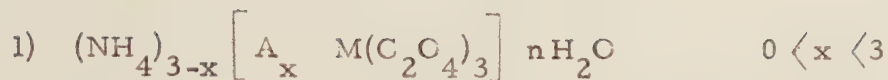
2-1-1 - Choix des complexes organiques

Dans le précédent chapitre, nous avons bien insisté sur le fait que seuls, les complexes organiques mixtes conduisaient directement, lors de leur thermolyse, à un oxyde mixte à basse température. Au cours d'études préliminaires, nous avons pu vérifier que l'obtention directe de solutions solides d'oxydes était soumise au même impératif.

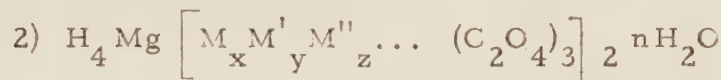
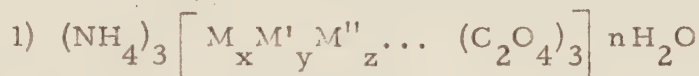
Nous avons déjà eu l'occasion de souligner la stabilité très grande et l'isomorphisme présentés par les complexes trioxaliques des métaux trivalents :



La substitution du cation A^+ , situé à l'extérieur de la sphère de coordination du complexe trioxalique, par un métal alcalin ou par le magnésium, s'étant révélée possible, nous avons mis en évidence deux séries de sels organiques mixtes examinées dans le précédent chapitre :



Il nous est apparu relativement facile et fructueux de remplacer partiellement le cation M^{3+} se trouvant dans la sphère de coordination du complexe par un ou plusieurs cations différents M'^{3+} , M''^{3+} etc... Deux nouvelles séries de composés organiques mixtes ont pu être ainsi préparées.

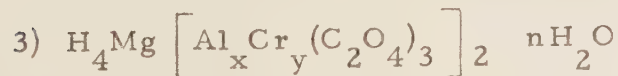
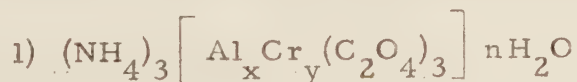


avec $x + y + z + \dots = 1$.

Dans la première série, seuls, les sels d'ammonium qui pouvaient conduire, lors de leur thermolyse, à la formation de solutions solides de sesquioxydes métalliques, ont retenu notre attention.

2-1-2 - Description du mode opératoire

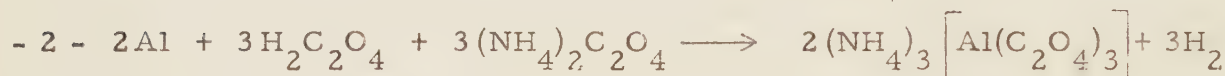
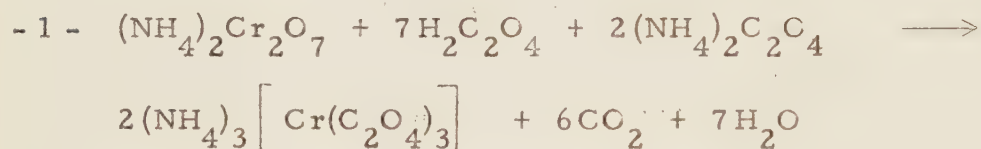
Nous décrirons plus spécialement ici, à titre d'exemples, l'obtention des complexes organiques suivants :



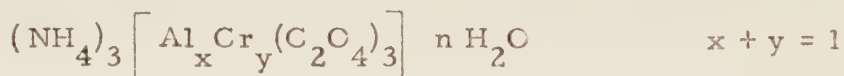
A la syncrystallisation, en proportions convenables des différents sels organiques, nous avons préféré la méthode plus rapide qui consiste à former directement ces composés mixtes.



Dans le deuxième chapitre, nous avons indiqué la préparation du trioxalato-chromate (III) d'ammonium : $(\text{NH}_4)_3 \text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, et celle du trioxalato-aluminate (III) d'ammonium : $(\text{NH}_4)_3 \text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ basées sur les deux équations réactionnelles suivantes :



Les combinaisons convenables de ces deux équations déterminent les conditions d'obtention de toute la gamme des complexes mixtes :



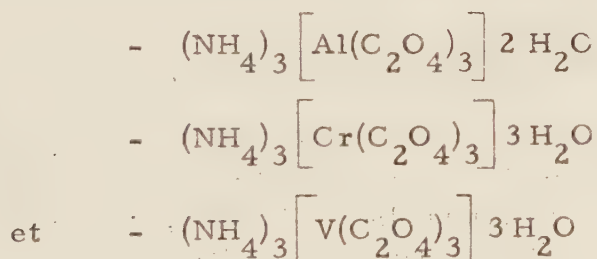
Le mode opératoire est très proche de celui employé lors de la préparation des complexes organiques simples correspondants : de l'oxalate acide d'ammonium, en proportions convenables, réagit d'abord avec de la poudre d'aluminium et réduit ensuite du bichromate d'ammonium; la solution verte ainsi obtenue abandonne, par évaporation, des cristaux mixtes dont la couleur varie du vert sombre au rose lilas à mesure que la teneur en aluminium augmente.

Nous avons pu ainsi obtenir les trois complexes oxaliques mixtes suivants dont la composition a été vérifiée par analyse chimique.

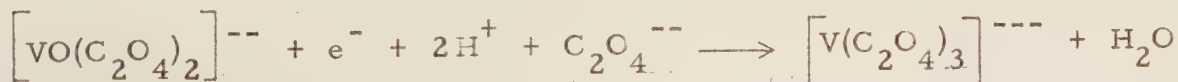
		Cr	Al	NH ₄
$(\text{NH}_4)_3 \left[\text{Al}_{0,23} \text{Cr}_{0,78} (\text{C}_2\text{O}_4)_3 \right] 1,8 \text{H}_2\text{O}$	% th.	10,19	1,56	13,56
	% tr.	10,19	1,57	13,50
$(\text{NH}_4)_3 \left[\text{Al}_{0,48} \text{Cr}_{0,52} (\text{C}_2\text{O}_4)_3 \right] 1,8 \text{H}_2\text{O}$	% th.	6,93	3,32	13,84
	% tr.	6,94	3,31	13,70
$(\text{NH}_4)_3 \left[\text{Al}_{0,74} \text{Cr}_{0,25} (\text{C}_2\text{O}_4)_3 \right] 1,05 \text{H}_2\text{O}$	% th.	3,51	5,40	14,59
	% tr.	3,55	5,35	14,6



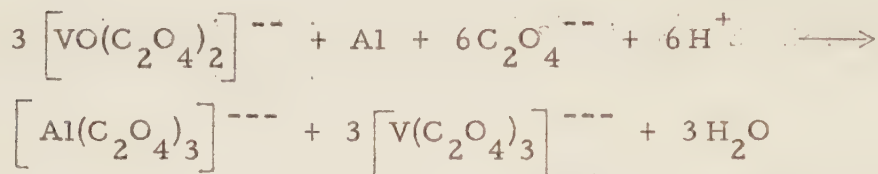
Nous aurions pu préparer un tel complexe par syncristallisation de quantités convenablement choisies des différents sels trioxaliques suivants :



Si l'obtention des deux premiers sels, déjà décrite, s'effectue aisément, il n'en est pas de même du sel de vanadium (III) nécessitant une réduction électrolytique sur cathode de mercure du sel de vanadium (IV): $(\text{NH}_4)_2 \left[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \right] 2 \text{H}_2\text{O}$, selon la réaction :



Afin d'éviter une telle opération relativement longue et délicate, nous avons eu l'idée de profiter des propriétés réductrices de l'aluminium métallique qui, dans notre cas, constituait un des réactifs à mettre en oeuvre pour obtenir le sel organique mixte étudié. Nous avons pu ainsi vérifier que la réduction de l'ion dioxalato-vanadate (IV), $[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{--}$, en ion trioxalato-vanadate (III), $[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{---}$ par l'aluminium était complète en milieu oxalique selon le schéma réactionnel suivant :

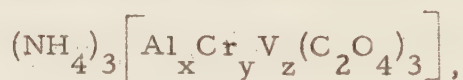


Une telle méthode permet donc de préparer tous les complexes oxaliques mixtes de vanadium (III) et d'aluminium (III) :



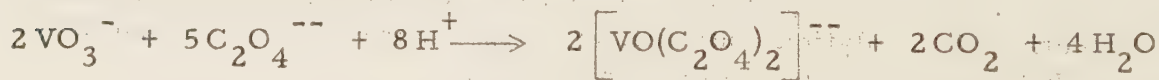
pour lesquels le rapport $\frac{\text{vanadium}}{\text{aluminium}} = \frac{z}{x}$ est inférieur à 3.

L'introduction du chrome (III) dans de tels composés ne posant pas de problème particulier, la fabrication des complexes ternaires :

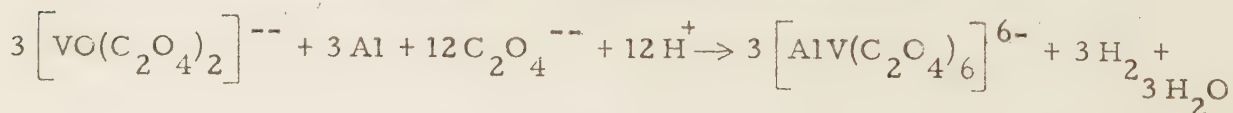


sera donc possible dans les limites déjà précisées ($\frac{z}{x} < 3$). Les différentes étapes de l'obtention du complexe pour lequel : $x = y = z = \frac{1}{3}$ sont représentées par les équations réactionnelles suivantes, sur lesquelles sont basés les calculs de quantités de réactif à mettre en oeuvre :

- 1 - Obtention du dioxalato-vanadate (IV)



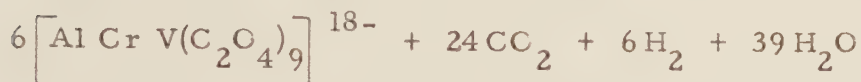
- 2 - Obtention du trioxalato-vanadate (III) aluminate (III)



- 3 - Obtention du trioxalato-chromate (III)



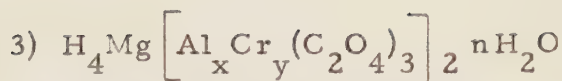
- 4 - Syncristallisation du trioxalato-aluminate (III) chromate (III) vanadate (III)



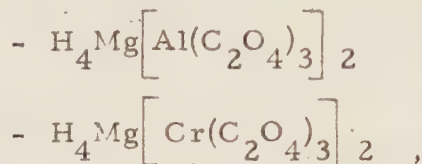
Décrivons brièvement le mode opératoire suivi. Dans un erlenmeyer où nous avons placé les quantités calculées d'acide oxalique, d'oxalate d'ammonium et de métavanadate d'ammonium, on commence par faire le dioxalato-vanadate (IV) d'ammonium. A la solution bleue de ce sel on ajoute à froid une quantité convenable de poudre d'aluminium ; le mélange est ensuite porté à l'ébullition en atmosphère inerte en adaptant sur l'erlenmeyer un bouchon à deux tubulures permettant de faire passer un courant d'azote. La réduction s'effectue alors en un temps ne dépassant pas deux à trois heures, la disparition de la poudre d'aluminium indiquant la fin de la réaction. La solution vert foncé obtenue, refroidie toujours sous courant d'azote, résiste suffisamment à l'oxydation pour que l'on puisse la mélanger, à l'air, avec une quantité convenable de trioxalato-chromate (III), et par cristallisation, obtenir des cristaux mixtes ayant la composition suivante, déterminée par analyse chimique :



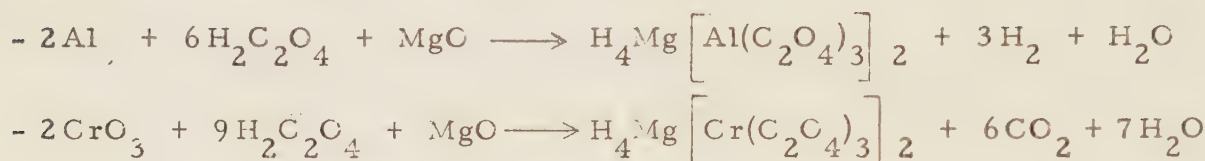
	NH ₄	Al	Cr	V
% trouvé	13,5	2,02	4,86	4,35
% théorique	13,4	2,03	4,85	4,32



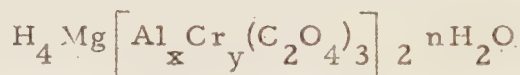
Dans le précédent chapitre, nous avons décrit l'obtention des sels simples :



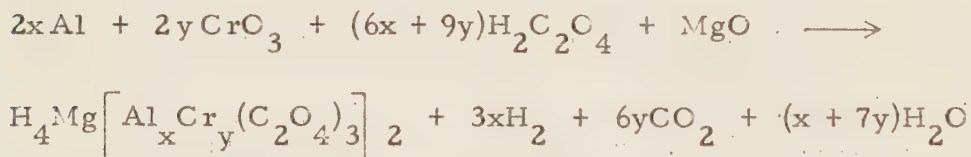
selon les équations réactionnelles :



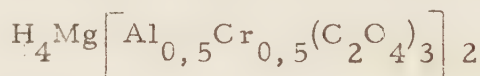
La préparation de tous les sels mixtes de formule générale :



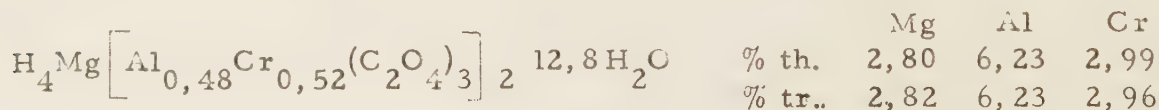
est basée sur l'équation réactionnelle suivante résultant de la combinaison convenable des deux précédentes :



Le mode opératoire suivi pour fabriquer le complexe mixte de composition :



est fort simple. Dans un bécher on fait réagir, en quantités calculées, de l'acide oxalique avec de l'aluminium d'abord, et avec de l'acide chromique ensuite ; la solution violet foncé obtenue, traitée par de la magnésie, conduit par évaporation, à des cristaux mixtes dont la composition, déterminée par analyse chimique, correspond à la formule suivante :



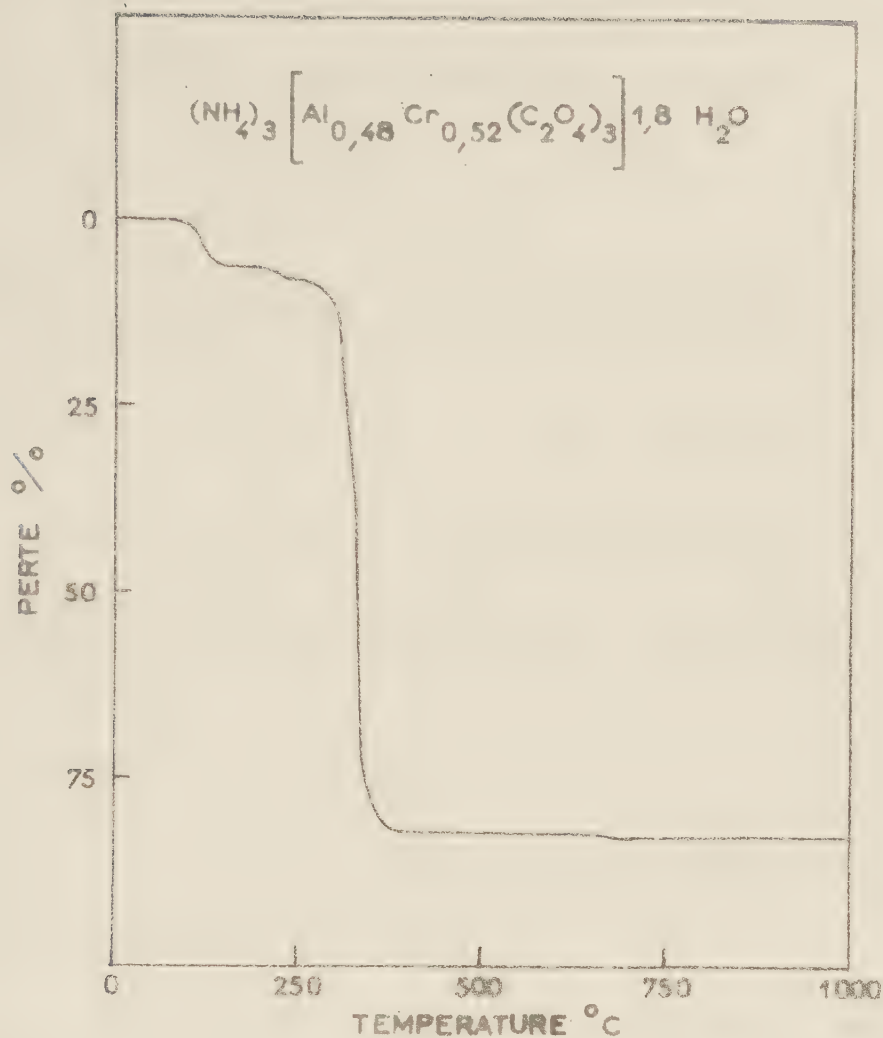


Figure 19

2-2 - PYROLYSE DES COMPLEXES ORGANIQUES

2-2-1 - Obtention des solutions solides d'oxydes simples

L'allure des thermogrammes fournis par les trois complexes mixtes étudiés étant très voisine, nous reproduirons sur la figure 19 uniquement celui correspondant au deuxième des composés suivants :

- 1 - $(\text{NH}_4)_3 \left[\text{Al}_{0,23} \text{Cr}_{0,78} (\text{C}_2\text{O}_4)_3 \right] 1,8 \text{H}_2\text{O}$
- 2 - $(\text{NH}_4)_3 \left[\text{Al}_{0,48} \text{Cr}_{0,52} (\text{C}_2\text{O}_4)_3 \right] 1,8 \text{H}_2\text{O}$
- 3 - $(\text{NH}_4)_3 \left[\text{Al}_{0,74} \text{Cr}_{0,25} (\text{C}_2\text{O}_4)_3 \right] 1,05 \text{H}_2\text{O}$

Les températures de deshydratation (70-200°C) et de décomposition (230-450°C) sont très proches de celles observées dans le cas des sels simples correspondant :



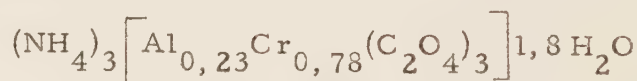
Le résidu obtenu à partir de 500°C est souillé par un peu de carbone qui est éliminé par chauffage entre 600 et 700°C. L'examen radiocristallographique des différents produits auxquels aboutit la thermolyse des trois complexes envisagés permet de tirer les conclusions suivantes :

- L'état amorphe présenté par les trois résidus à la fin de la décomposition se conserve par chauffage à une température d'autant plus haute que la teneur en aluminium est plus importante :



- Les phases apparaissant dans les résidus obtenus à différentes températures ont été analysées par radiocristallographie.

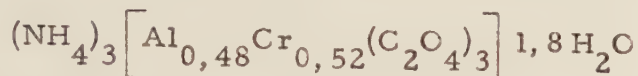
La pyrolyse du sel :



effectuée à 500°C, conduit directement à la solution solide :



Par contre, le résidu de thermolyse à l'air à 600°C du sel :

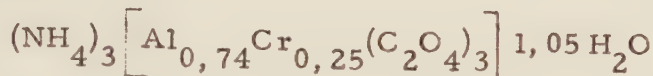


est constitué par la solution solide :



et par des quantités très faibles de sesquioxyde de chrome Cr_2O_3 qui, complètement solubilisé par chauffage à 1000°C, disparaît complètement du diagramme X.

Le sel :

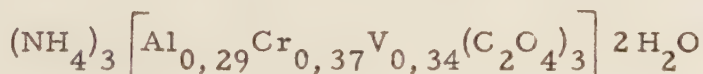


décomposé à l'air aboutit à un résidu dénué de toute organisation cristalline entre 500 et 800°C. A partir de cette température, apparaît une solution solide des oxydes $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ qui, par chauffage entre 800 et 1000°C, s'enrichit en alumine, ainsi que le prouve le déplacement des raies de diffraction sur les diagrammes X.

Nous rassemblons sur les figures 20 et 21, les enregistrements photométriques des différents spectres DEBYE et SCHERRER, présentés par les résidus examinés.

Sans vouloir tirer des conclusions trop hatives de cette brève étude, nous pouvons noter l'action retardatrice exercée par l'alumine sur la cristallisation des solutions solides des oxydes $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. De son côté, la présence de sesquioxyde de chrome, Cr_2O_3 , influence nettement l'organisation cristalline de l'alumine qui, à partir de l'état amorphe, se transforme directement en corindon sans passer par l'étape intermédiaire $\eta - \text{Al}_2\text{O}_3$.

La courbe thermogravimétrique, effectuée à l'air, sur le complexe :



a même allure que celles obtenues avec les différents trioxalates métalliques déjà étudiés. L'oxydation de vanadium (III) en vanadium (V), lors de

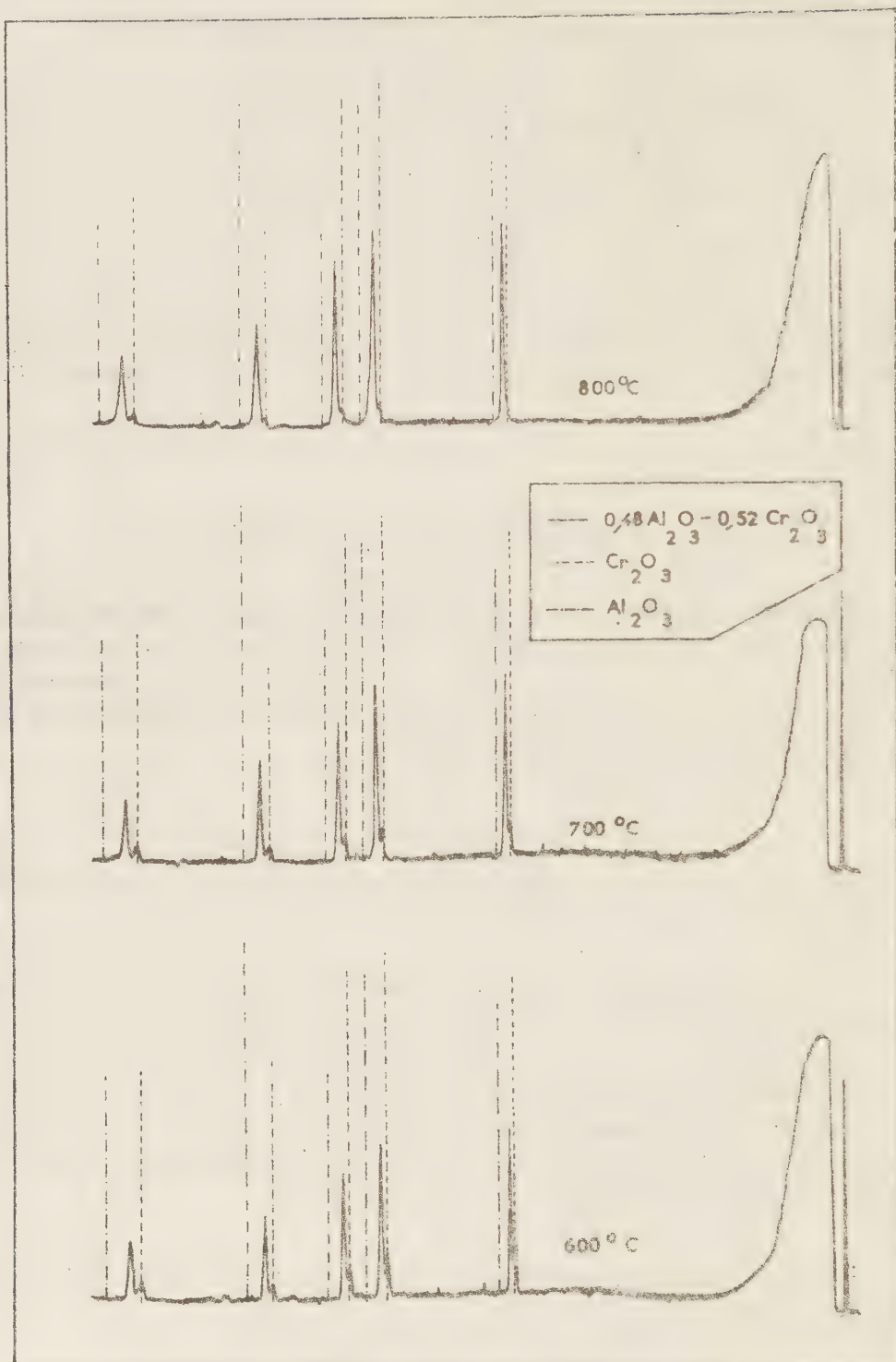


Figure 20

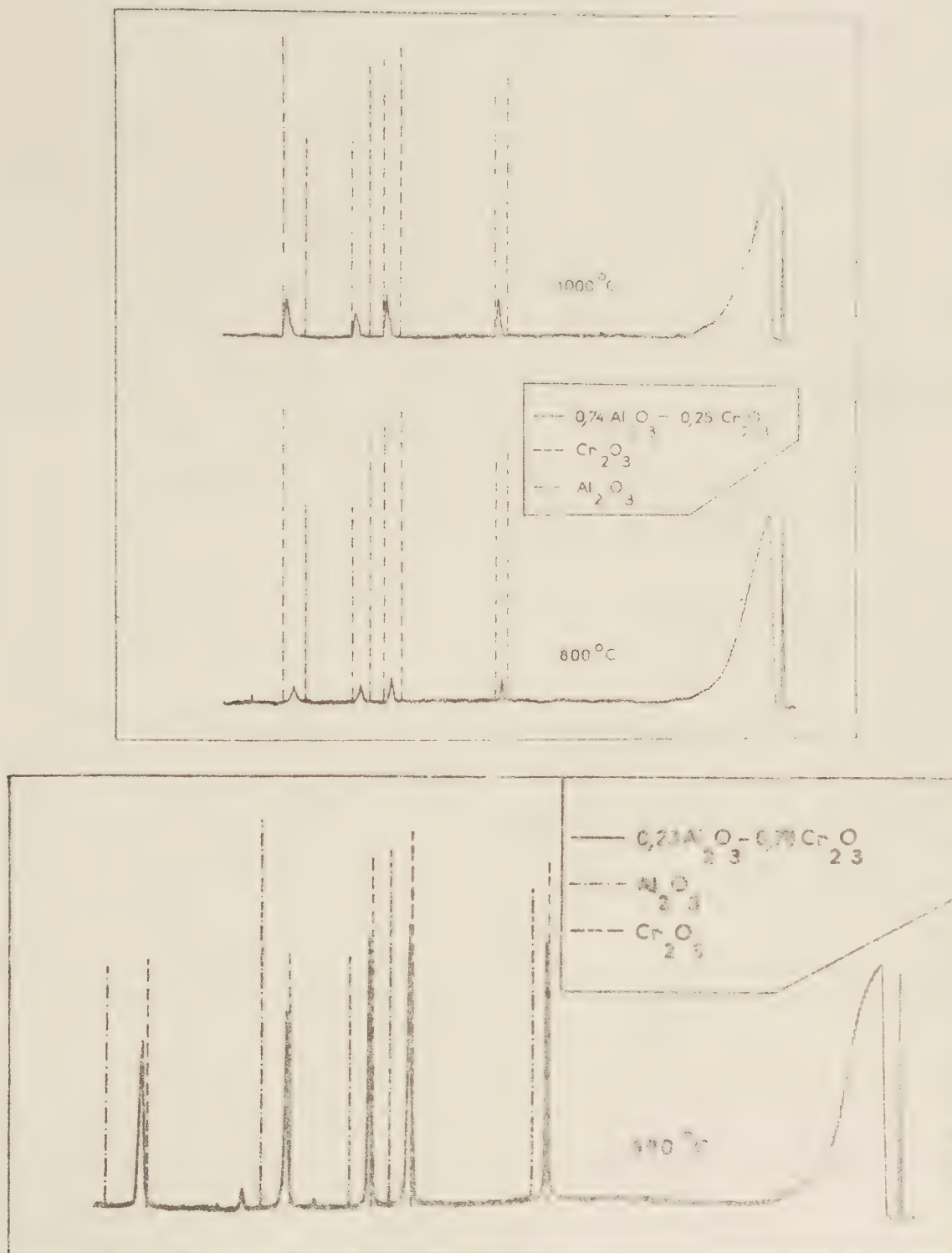


Figure 21

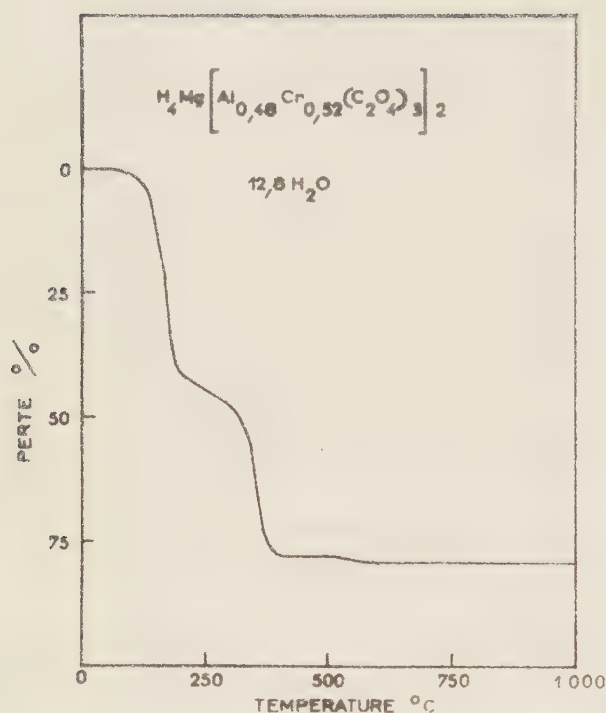
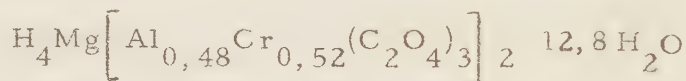


Figure 22

la pyrolyse à l'air, s'oppose à la formation d'une solution solide des sesquioxides de chrome (III), aluminium (III) et vanadium (III). Par contre, si la décomposition est conduite en atmosphère réductrice, le résidu obtenu, d'abord à l'état amorphe, s'organise à partir de 900°C en fins cristaux mixtes des trois sesquioxides : Al_2O_3 , Cr_2O_3 et V_2O_3 .

2-2-2 - Obtention de solutions solides d'oxydes mixtes

Les différentes étapes de la pyrolyse à l'air du complexe organique :



apparaissent sur la courbe thermogravimétrique représentée sur la figure 22. De la même manière que dans le cas des sels organiques déjà étudiés :



on observe dès 70°C un départ d'eau et d'acide oxalique se poursuivant jusqu'à 200°C, puis la décomposition du reste organique entre 300 et 500°C.

L'examen radiocristallographique effectué sur le résidu montre que le produit, amorphe à 500°C, tend à s'organiser dès 600°C en fins cristaux de spinelle mixte $MgAl-CrO_4$; des chauffages à des tempéra-

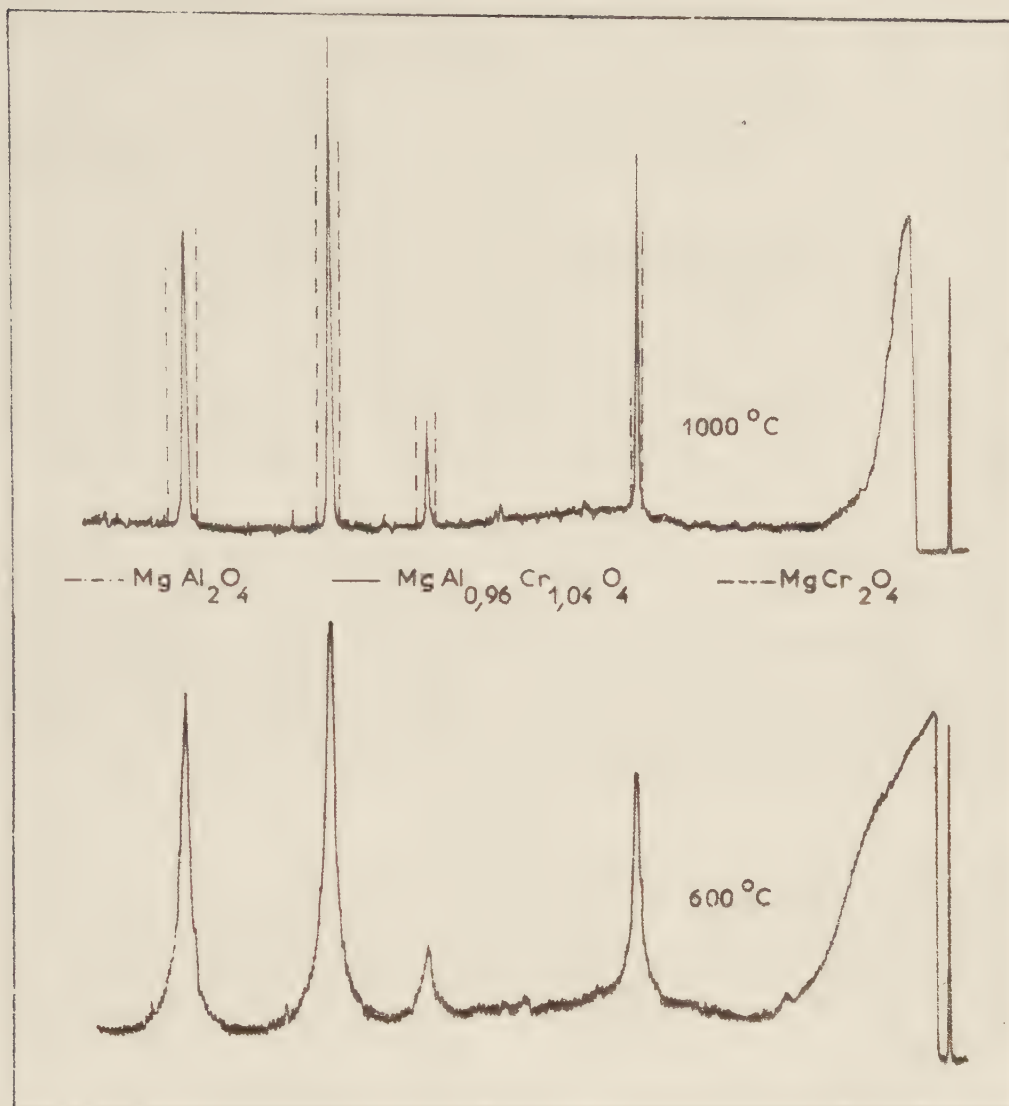


Figure 23

tures comprises entre 600 et 1000°C pendant des périodes variables, permettent de faire grossir à volonté la taille de ces cristallites. A titre d'exemple, nous donnons sur la figure 23 l'enregistrement photométrique des diagrammes DEBYE - SCHERRER effectués sur le résidu obtenu à 600°C et celui obtenu à 1000°C.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Le présent travail fait essentiellement ressortir l'intérêt que l'on peut avoir à soumettre à une pyrolyse dans des conditions appropriées, des complexes organiques bien choisis pour préparer soit des oxydes simples, soit des oxydes mixtes, soit des solutions solides d'oxydes de métaux de transition.

Comme l'a montré notre premier chapitre, les techniques mises en oeuvre pour réaliser ces thermolyses sont généralement très simples. Nous avons toutefois, souligné l'importance du contrôle rigoureux de l'atmosphère dans laquelle est effectuée la décomposition ; de ce fait, la purification des gaz utilisés (hydrogène, azote, argon) s'est révélée absolument nécessaire.

En outre, un certain nombre de problèmes analytiques ont dû être résolus afin de connaître les compositions des sels organiques de départ ainsi que des résidus de leur décomposition. Corroborant ces déterminations, l'examen radiocristallographique nous a permis d'identifier et d'apprécier le degré d'organisation cristalline des phases obtenues.

L'examen du vanadium, par lequel débute notre deuxième chapitre, a servi tout particulièrement à orienter notre choix parmi les complexes organiques intéressants et à montrer déjà tout le parti que l'on pouvait tirer de leur décomposition. A cette occasion, il nous est apparu que les sels correspondant à des acides organiques fortement condensés en carbone (succinique, citrique) conduisaient, lors de leur thermolyse effectuée en atmosphère inerte ou réductrice, à un dépôt de carbone qui

souillait ou carburait l'oxyde obtenu. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes limités à l'étude des formiates, acétates et oxalates.

La température très basse, en général inférieure à 500°C à laquelle se produit et se termine la pyrolyse du composé organique métallique, nous a permis de préparer très facilement des oxydes jouissant de propriétés nouvelles.

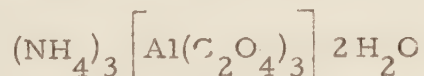
En effectuant la décomposition dans des atmosphères variées (inerte, réductrice, oxydo-réductrice), nous avons pu intervenir, au moment de sa formation sur la nature de l'oxyde obtenu. De ce fait, la préparation des oxydes intermédiaires de vanadium, rendue laborieuse jusqu'à maintenant par la nécessité de faire réagir entre eux des solides bien cristallisés, devenait infiniment plus facile.

Les résidus obtenus, dans un état cristallin souvent mal organisé, ont dû être soumis à des recuits en atmosphère appropriée à des températures ne dépassant généralement pas 1000°C afin de faire apparaître des phases cristallisées identifiables. Les oxydes de vanadium provenant de la décomposition du formiate de vanadium (IV) à 300°C, se présentaient dans un état amorphe, non signalé jusqu'ici. Ces phases, très oxydables à l'air, devaient nécessairement subir un recuit en atmosphère inerte, qui les "stabilisait".

De tels oxydes jouissaient de propriétés particulières. Par chauffage sous vide, ils perdaient de l'oxygène d'autant plus facilement que le vide était meilleur et la température plus élevée. Ils se dissolvaient plus facilement dans les acides que les mêmes oxydes bien cristallisés.

La thermolyse des oxalates complexes de chrome (III) et aluminium (III) conduisait invariablement au sesquioxyde correspondant.

L'alumine ainsi obtenue à 400°C, amorphe jusqu'à 800°C, était toujours souillée par un peu de carbone provenant de la dismutation de l'oxyde de carbone. A la différence de la deshydratation des hydrates d'aluminium qui fait apparaître une série d'alumines de transition, la décomposition de l'oxalate complexe :



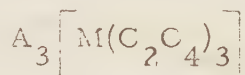
infiniment plus simple, conduit au corindon $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ par l'intermédiaire de $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En accord avec les données thermodynamiques, nous n'avons jamais pu dépasser le stade infranchissable du sesquioxyde M_2O_3 lors de la pyrolyse effectuée en atmosphère réductrice (hydrogène).

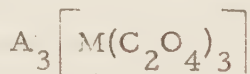
Les troisième et quatrième chapitres traitent des oxydes mixtes et des solutions solides d'oxydes obtenus de façon originale et nouvelle par décomposition de complexes organiques particuliers. L'intérêt majeur d'une telle méthode consiste à former directement l'oxyde mixte ou la solution solide d'oxydes par thermolyse d'un complexe organique contenant obligatoirement dans sa structure tous les éléments du composé à préparer, alors que les méthodes habituellement pratiquées se ramènent toujours à faire réagir à des températures plus ou moins élevées, les oxydes les uns sur les autres.

Dans ce cas, comme dans celui des oxydes simples, ce sont encore les oxalates qui se révèlent les plus avantageux comme produits de départ. Nous inspirant des méthodes d'obtention des complexes trioxaliques les mieux connus et les plus stables, nous avons été amené à préparer de nouveaux oxalates.

Par exemple, la préparation de l'oxyde mixte AMO_2 ($A = Li$ ou Na et $M = Al^{3+}, Cr^{3+}, \dots$) n'était pas possible par thermolyse du complexe trioxalique déjà connu :



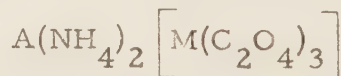
où les deux métaux A et M ne se trouvaient pas en proportions convenables. Par contre, si on utilise le fait que de tels complexes sont isomorphes, il devenait aisé d'obtenir un sel organique mixte contenant les deux métaux A et M dans un rapport convenable, en faisant syncristalliser les deux sels trioxaliques :



et



Les complexes mixtes ainsi obtenus :



n'avaient pas jusqu'ici été signalés dans la littérature.

souillait ou carburait l'oxyde obtenu. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes limités à l'étude des formiates, acétates et oxalates.

La température très basse, en général inférieure à 500°C à laquelle se produit et se termine la pyrolyse du composé organique métallique, nous a permis de préparer très facilement des oxydes jouissant de propriétés nouvelles.

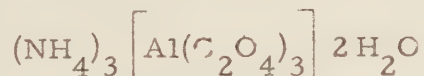
En effectuant la décomposition dans des atmosphères variées (inerte, réductrice, oxydo-réductrice), nous avons pu intervenir, au moment de sa formation sur la nature de l'oxyde obtenu. De ce fait, la préparation des oxydes intermédiaires de vanadium, rendue laborieuse jusqu'à maintenant par la nécessité de faire réagir entre eux des solides bien cristallisés, devenait infiniment plus facile.

Les résidus obtenus, dans un état cristallin souvent mal organisé, ont dû être soumis à des recuits en atmosphère appropriée à des températures ne dépassant généralement pas 1000°C afin de faire apparaître des phases cristallisées identifiabiles. Les oxydes de vanadium provenant de la décomposition du formiate de vanadium (IV) à 300°C, se présentaient dans un état amorphe, non signalé jusqu'ici. Ces phases, très oxydables à l'air, devaient nécessairement subir un recuit en atmosphère inerte, qui les "stabilisait".

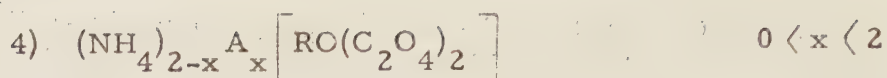
De tels oxydes jouissaient de propriétés particulières. Par chauffage sous vide, ils perdaient de l'oxygène d'autant plus facilement que le vide était meilleur et la température plus élevée. Ils se dissolvaient plus facilement dans les acides que les mêmes oxydes bien cristallisés.

La thermolyse des oxalates complexes de chrome (III) et aluminium (III) conduisait invariablement au sesquioxyde correspondant.

L'alumine ainsi obtenue à 400°C, amorphe jusqu'à 800°C, était toujours souillée par un peu de carbone provenant de la dismutation de l'oxyde de carbone. A la différence de la deshydratation des hydrates d'aluminium qui fait apparaître une série d'alumines de transition, la décomposition de l'oxalate complexe :

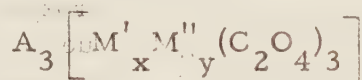


infiniment plus simple, conduit au corindon $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ par l'intermédiaire de $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Si nous nous sommes limité plus spécialement aux cas du vanadium, du chrome et de l'aluminium, notre méthode peut parfaitement s'appliquer de la même manière aux composés d'autres métaux trivalents tels que le fer (III), le cobalt (III), le gallium (III), ou de métaux tétravalents tels que Ti (IV).

Cependant, certains complexes mixtes où deux métaux interviennent à des valences qui ne peuvent coexister seront impossibles à préparer. Ce sera le cas, par exemple, du complexe trioxalique du type :



si le métal M' est représenté par l'ion métallique V^{3+} très réducteur et le métal M'' par l'ion métallique Fe^{3+} oxydant.

Par ailleurs, certains ions bivalents tels que Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} etc..., entrent difficilement dans la composition d'un oxalate complexe, qu'ils ont tendance à détruire par précipitation de l'oxalate du métal divalent.

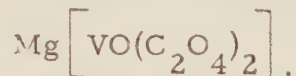
D'autres sels organiques, simples ou complexes, peuvent aussi être envisagés pourvu que le caractère "mixte" du composé soit conservé ; cependant, comme nous l'avons vu pour le vanadium, on n'a pas intérêt à augmenter la condensation en carbone de l'acide du complexe, car, lors de la pyrolyse en atmosphère inerte, le résidu obtenu est alors souillé de carbone.

Les acétates et formiates complexes des métaux trivalents seraient infiniment plus intéressants et pourraient même supplanter les oxalates si leur stabilité était plus grande.

Les conditions et particulièrement l'atmosphère de pyrolyse, jouent un rôle très important sur la nature et les propriétés du résidu obtenu. Les possibilités variées de réalisation d'une atmosphère contrôlée permettent d'envisager le réglage à volonté, de la valence d'un élément constituant l'oxyde mixte, si l'autre élément n'est pas touché. En particulier on peut, par exemple, fabriquer de cette manière une solution solide



par pyrolyse en atmosphère appropriée du sel complexe :



L'importance de l'atmosphère régnant lors de la décomposition, entraîne aussi des incompatibilités. En effet, certaines thermolyses doivent être effectuées en atmosphère réductrice (vanadium) ; d'autres, au contraire, doivent être conduites en atmosphère inerte ou oxydante (fer, cobalt) si on désire obtenir un oxyde de ces métaux comme résidu.

En conclusion, nous avons de bonnes raisons de penser que la voie ouverte par le présent travail ne saurait manquer d'être explorée. Les multiples applications actuelles des oxydes mixtes et des solutions solides d'oxydes justifient l'abondance considérable des travaux qui les concernent ; parmi les diverses techniques mises en oeuvre pour leur obtention, certains auteurs ont bien souvent essayé de préparer des complexes mixtes par coprécipitation, présentant l'intérêt de ces complexes mixtes en tant que produits à soumettre à la pyrolyse.

Si nos efforts pour obtenir à coup sûr de tels complexes, étudier leurs propriétés et leur décompositions, caractériser les résidus auxquels ils conduisent, ont abouti à une solution généralement simple du problème que nos prédécesseurs avaient pu se poser, c'est peut-être parce que nous avons attaché une importance toute particulière à la notion de complexe défini.

Ces derniers demeurent très nombreux et nous ne saurions être surpris, après ce que nous venons d'exposer, qu'ils retiennent de plus en plus l'attention comme intermédiaires dans la préparation de nombreuses substances.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) G. CHARLOT - a - "Les méthodes de la Chimie Analytique - Analyse quantitative Minérale" - 4e édition, Masson et Cie Paris (1961) p 962
- G. CHARLOT - b - id. p 702
- (2) L. P. DUCRET Anal. Chim. Acta., 1947, 1, 135-9
- (3) K. WANNINEN, A. RINGBOM Anal. Chim. Acta, 1955, 12, 308-318
- (4) H. FLASCHKA "EDTA Titrations - An Introduction to the theory and the practice" - Pergamon Press London, 1959, p 75
- (5) R. PRIBIL Coll. czech. Chem. Comm, 1954, 19, 465-9
- (6) O. SAMUELSON, L. LUNDEN
K. SCHRAMM Z. Anal. Chem. , 1953, 140, 330-5
- (7) W. KLEMM, L. GRIMM Z. anorg. allg. Chem. 1942, 250, 42
- (8) A. U. SEYBOLT,
H. T. SUMSION Trans. am. Inst. Met. Engin., 1953, 197, 292
- (9) W. ROSTOKER,
A. S. YAMAMOTO Trans. am. Soc. Met. 1954, 46, 1136
- (10) N. SCHONBERG Acta. Chem. Scand. 1954, 8, 240
- (11) M. A. GUREVITCH,
B. F. ORMONT Zh. Neorg. Khim. 1957, 2, 2581-2588

- (12) G. ANDERSSON Acta. Chem. Scand. 1954, 8, 1599
- (13) E. VOLF, M.P. MORCZOVA Zh. Obshch. Khim. 1959, 29, 3146-8
- (14) H. LUX, E. PROESCHEL Z. anorg. allg. Chem. 1948, 257, 73-78
- (15) P.V. GELD, Fiz. Metal. Metalloved Akad. Nauk SSSR, 1960, 9, 315-7
S.I. ALYAMOVSKY,
I.I. MATVEENKO
- (16) L. CINI Ceramica (Milano) 1960, 15, 47
- (17) P.H. CARR, S. FONER J. Appl. Phys. 1960, 31S 344-5
- (18) M.A. KHACHVANKYAN J. phys. Chem. USSR, 1947, 21, 575-80
B.F. ORMONT
- (19) G. ANDERSSON Acta. Chem. Scand. 1956, 10, 623
- (20) G. GROSSMANN, S. ARIYA Z. anorg. allg. chem. 1960, 305, 121-32
O.W. PROSKURENKO
- (21) A. MICHEL, J. BÉNARD Bull. Soc. Chim. (5) 1935 2, 1279
- (22) E.H. HARBARD, A. KING J. Chem. Soc. 1938, 955
- (23) A. CAMERON, A. KING J. Chem. Soc. 1939, 55
E.H. HARBARD
- (24) O. GLEMSE, F. TRUPEL Z. anorg. allg. Chem. 1954, 277, 113-126
V. HAUSCHILD
- (25) B. KUBOTA J. Amer. Ceram. Soc. 1961, 44, 239-48
- (26) K.A. WILHELMI, Acta. Chem. Scand. 1958, 12, 1532
O. JONSSON
- (27) J.A.A. KETELAAR Z. Krist. 1936, 95 (A) 9
- (28) A. BYSTROM, O. BROTZEN Acta. Chem. Scand. 1950, 4, 1119-31
K.A. WILHELMI
- (29) A. BYSTROM, Acta. Chem. Scand. 1950, 4, 1131
K.A. WILHELMI
- (30) C.W. TUCKER, A.U. SEYBOLT Acta. Metall. 1953, 1, 390
H. T. SUMSION
- (31) G.V. SAMSONOV Ukr. Khim. Zh. 1957, 23, 287-96
- (32) T.H. MILLNER Z. anorg. allg. Chem. 1957, 292, 25-27
- (33) A. BURDESE Ann. Chim. (Rome) 1957, 47, 785
- (34) S. ASBRINK Acta. Cryst., 1960, 13, 1021

- (35) F. AEBI Helv. Chim. Acta 1948, 31, 8
- (36) N. P. ALLEN, J. Electrochem. Soc. 1951, 98, 417-23
O. KUBASCHEWSKI
VON GOLDBECK
- (37) P. V. GELD, Zh. neorg. Khim. 1960, 5, 1678-87
S. I. ALIAMOVSKII
I. I. MATVEENKO
- (38) O. SCHMITZ-DUMONT Z. Elektrochem. 1959, 63, 122-9
G. WOITAS
- (39) H. M. SPENCER, J. L. JUSTICE J. amer. chem. Soc. 1934, 56, 2306-11
- (40) R. A. KARASEV Doklady Akad. Nauk. SSSR 1952, 85,
A. Y. POLYAKOV 1313-6
A. M. SAMARIN
- (41) I. SCHUKOFF Compt. Rend. Acad. Sc. 1908, 146, 1396-7
- (42) A. SIMON, T. H. SCHMIDT Z. anorg. allg. chem. 1926, 153, 191
- (43) R. S. SCHWARTZ, R. WARD J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 1676
J. FANKUCHEN
- (44) W. J. KROLL, W. F. HERGERT Trans. electrochem. Soc. 1950, 97, 258
L. A. YER YES
- (45) J. BERZELIUS Ann. Chim. Phys. 1831, 47 (2) 337
- (46) A. MORETTE Thèse Paris 1937
- (47) J. DEDUIT Thèse Paris 1960, Masson, Paris, 1960
- (48) S. WESTMAN, C. NORDMARK Acta. chem. Scand. 1960, 14, 465-70.
- (49) V. SAVATAVA Collec. Czechoslov. Chem. Comm. 1959
24, 2172-81
- (50) O. GLEMSE, Z. anorg. allg. chem. 1955, 278, 249-54
E. SCHWARZMANN
- (51) J. BERNARD, A. CARTILLIER Bull. Soc. Chim. 1961, 1358-68
- (52) M. S. BELETSKI Doklady. Akad. Nauk. SSSR 1951, 80,
M. B. RAPOPORT 751-4
- (53) M. HOCH, H. L. JOHNSTON J. amer. chem. Soc. 1954, 76, 2560-1
- (54) H. G. WOLFHARD Nature, 1948, 162, 259
W. G. PARKER

- (55) B. ARGHIROPOULOS, "Reactivity of solids" Proceeding.
J. ELSTON, P. HILAIRE 4th Int. Symp. Reac. Sol. (Amsterdam 1960)
F. JUILLET, S. J. TEICHNER Elsevier 1961, Amsterdam, p 525-537
- (56) A. J. HEGEDUS, J. KURTHDY J. prakt. Chem. 1961, 14 (4), 113
- (57) L. PAULING, J. amer. chem. Soc. 1925, 47, 781-90
S. B. HENDRICKS
- (58) H. C. STUMPF, A. S. RUSSEL Ind. Eng. Chem. 1950, 42, 1398
J. W. NEWSOME, C. M. TUCKER
- (59) H. THIBON, J. CHARRIER Bull. soc. chim. 1951, (5), 18, 384
R. TERTIAN
- (60) Y. TRAMBOUZE "Aluminium". "Nouveau traité de Chimie
Minérale" P. Pascal, 2e édition Masson
Cie Paris, 1961, T VI, p 574
- (61) K. TORKAR, F. MOSTAD Monatsh. Chem., 1961, 92, 657-60
- (62) K. TORKAR, T. K. KRISCHNER Monatsh. Chem. 1960, 91, 764-73
- (63) K. TORKAR, O. BERBANN a Monatsh. Chem. 1960, 91, 400-5
K. TORKAR, H. BIEGLER b id. p 450
H. EGGHART, G. FAYE
H. WOREL
K. TORKAR, H. WOREL c id. p 653-7
H. KRISCHNER
- (64) G. GAIN Ann. Chim. Phys. 1908, (8), 14, 224
- (65) P. B. DAS, D. PATNAIK Proc. Ind. Sc. Cong. 1959, 46, 94
- (66) P. H. CLAYTON, R. N. VANCE J. Inorg. Nucl. Chem. 1961, 23, 154-5
- (67) M. K. AKHMEDLI, J. gen. chem. USSR 1950, 20, 2045
B. P. NEGRETCH
- (68) C. HAUSERMANN J. Prakt. chem. 1894, 50, 383
- (69) R. WEINLAND Ber. 1909, 42, 2997-3018
P. DINKELACKER
- (70) H. BRINTZINGER Z. anorg. allg. chem. 1939, 242, 197-200
H. PLESSING, W. RUDOLPH
- (71) R. WEINLAND, H. REIHLEN Ber. 1913, 46, 3148-3144-3150
- (72) R. WEINLAND, A. STARK Ber. 1926, 59 B, 479

- (73) LOSCH U.S.P. n° 2, 141-477
- (74) G.C. HOOD, A.J. IHDE J. amer. chem. soc. 1950, 72, 2094-5
- (75) C. DUVAL "Les complexes du chrome". "Nouveau Traité de Chimie Minérale", P. Pascal 2e edition Masson Cie, Paris, 1959, T. XIV p 526
- (76) K. V. KRISHNAMURTY, G.M. HARRIS Chem. Rev., 1961, 61, 213-46
- (77) L.P. DUCRET Ann. Chim. 1951, 6, 705.
- (78) R. TRUJILLO, F. TURRES Anales Reales Soc. espan. fiz. y quim 1956, 52 B, 157
- (79) V.L. ZOLOTAVIN Zh. neorg. Khim. 1956, 1, 703
N.N. KALUGINA
- (80) J. KOPPEL, R. GOLDMANN Z. anorg. allg. chem. 1903, 36, 281
- (81) W. SCHRAMM Z. anorg. allg. chem. 1927, 161, 250
- (82) C. DUVAL "Les complexes du chrome". "Nouveau Traité de Chimie Minérale" P. Pascal, 2e edition Masson cie. Paris 1959, T XIV, p 415
- (83) Y. TRAMBOUZE "Aluminium"- "Nouveau Traité de Chimie Minérale" P. Pascal, 2e edition Masson Cie, Paris, 1961, T. VI, p 658
- (84) J.C. BAILAR "Inorganic Syntheses" Mc Graw-Hill
E.M. JONES Book company Inc. New-York (1939) 35-8
- (85) T.P. McCUTCHEON J. amer. chem. Soc. 1953, 75, 1845-6
W.J. SCHUELE
- (86) W.W. WENDLANDT J. Inorg. Nucl. Chem. 1961, 26, 69-76
T.D. GEORGE
K.V. KRISHNAMURTY
- (87) D. DOLLIMORE, "Reactivity of solids" Proceeding 4th
J. DOLLIMORE Int. Symp. Reac. Sol. (Amsterdam 1960)
D. NICHOLSON Elsevier (1961) Amsterdam p 627-636
- (88) D. DOLLIMORE J. chem. soc. 1962, 960-5
D. NICHOLSON
- (89) J. PÂRIS, J.C. MERLIN C.R. Acad. Sci. 1961, 252, 2241-43

- (90) D. M. YOST, W. H. CLAUSSEN J. Amer. Chem. Soc. 1931, 3 349
- (91) O. A. PICKETT J. Ind. Eng. Chem. 1920, 12, 570-1
- (92) A. GRIPPA Ann. chim. app. 1930, 20, 244
- (93) A. WERNER Ber. 1912, 45, 3061
- (94) R. WARD "Progress in Inorganic Chemistry",
Inters. Publ. New-york, 1959, TI, p 465
- (95) W. RUDORFF, B. REUTER Z. anorg. allg. chem. 1947, 253, 177-93
- (96) W. T. WILDE, W. J. REES Trans. Brit. Ceram. Soc. 1943, 42, 123-55
- (97) E. F. OSBORN J. amer. ceram. Soc. 1953, 36, 147
- (98) W. RUDORFF, H. BECKER Z. Naturforschg. 1954, 9b 614-5
- (99) M. S. BELETSKII,
Yu G. SAKSONOV Zhur. neorg. Khim. 1959, 4, 972-4
- (100) J. THERY, A. M. LEJUS
D. BRIANCON,
R. COLLONGUES Bull. Soc. Chim. 1961, 973-5
- (101) L. DEBRAY, A. HARDY C. R. Acad. Sci. 1960, 251, 725
- (102) H. A. LEHMANN
H. HESSELBARTH Z. anorg. allg. chem. 1961, 313, 117-20
- (103) A. M. LEJUS, R. COLLONGUES C. R. Acad. Sci. 1962, 254, 2005-7
- (104) E. KORDES, E. ROTTIG Z. anorg. allg. chem. 1951, 263, 34-47
- (105) E. KORDES Z. Kristall., 1935, 91, 193
- (106) J. THERY, D. BRIANCON C. R. Acad. Sci. 1962, 254, 2782-4
- (107) A. BIELANSKI, I. DEREN
Z. BARUTOWICZ Z. anorg. allg. chem. 1960, 305, 169-77
- (108) J. HLAVAC "Reactivity of solids" proc. 4th Int. Symp
Reac. Solids, Amsterdam (1960) Elsevier
Amsterdam 1961, p 129-137
- (109) A. M. LEJUS
R. COLLONGUES Bull. Soc. Chim. 1961, 65-9
- (110) E. WHIPPLE, A. WOLD J. Inorg. Nucl. Chem. 1962, 24, 23-7
- (111) W. RUDORFF, H. BECKER Z. Naturforsch. 1954, 9b, 613-4
- (112) E. THILO, J. JANDER
H. SEEMANN Z. anorg. allg. chem. 1955, 279, 2-17

- (113) M. FOEX, C. MARTINEZ Bull. Soc. Chim. 1950, 1301-1305
- (114) H. M. RICHARDSON Trans. Brit. ceram. Soc. 1954, 53,
F. BALL, G. R. RIGBY 376-87
- (115) I. WARSHAW, M. L. KEITH J. amer. ceram. soc. 1954, 37, 161-8
- (116) O. SCHMITZ-DUMONT Z. Elektrochem. 1959, 63, 978
D. REINEN
- (117) G. WISSER Bull. ass. franç. techn. petrole, 1950
3-15

TABLE DES MATIERES

	page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET ANALYTIQUES	5
1 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	7
1-1 - Thermogravimétrie	7
1-2 - Décomposition au four	8
1-3 - Analyse radiocristallographique	12
2 - TECHNIQUES ANALYTIQUES	14
2-1 - Vanadium	14
2-2 - Chrome	16
2-3 - Aluminium	17
2-4 - Magnésium	19
CHAPITRE II : OXYDES SIMPLES	21
1 - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE	22
1-1 - Oxydes	22
1-2 - Complexes organiques	34

	page
2 - PARTIE EXPERIMENTALE.....	39
2-1 - Oxydes de vanadium	39
2-2 - Oxydes de chrome	61
2-3 - Oxydes d'aluminium	66
 CHAPITRE III : OXYDES MIXTES	 73
1 - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE	75
1-1 - Caractéristiques des oxydes étudiés	75
1-2 - Obtention des oxydes mixtes	77
2 - PARTIE EXPERIMENTALE	82
2-1 - Spinelles de magnésium	82
2-2 - Oxydes mixtes alcalins	92
 CHAPITRE IV : SOLUTIONS SOLIDES D'OXYDES	 99
1 - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE	101
1-1 - Caractéristiques des solutions solides d'oxydes étudiées..	101
1-2 - Obtention	103
2 - PARTIE EXPERIMENTALE	104
2-1 - Obtention des complexes organiques	104
2-2 - Pyrolyse des complexes organiques	111
 CONCLUSIONS GENERALES	 118
 BIBLIOGRAPHIE	 124
 TABLE DES MATIERES	 131

DEUXIEME THESE.

Propositions données par la Faculté.

PREPARATION ET PROPRIETES DE QUELQUES CERMETS.

VU :

Les Membres du Jury,

MM. R.A. PÂRIS.

J.C. MERLIN

J. COLONGE

A. SARAZIN .

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER.

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 4 JUIN 1963.

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université ,

P. LOUIS.

